



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

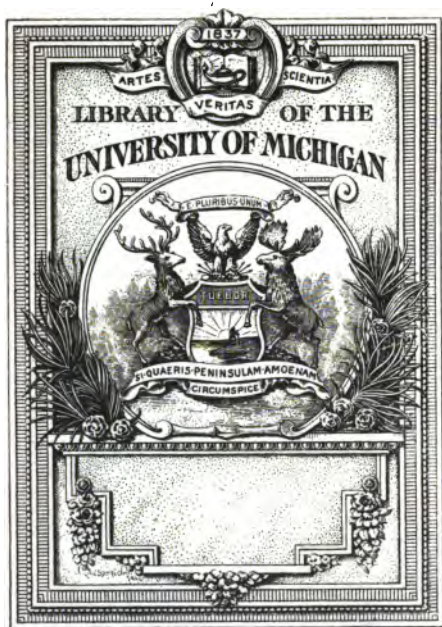
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



Reference.

Q  
9  
J25





Jahrbuch  
der  
36347  
**E r f i n d u n g e n**

und  
Fortschritte auf den Gebieten

der  
Physik und Chemie, der Technologie und Mechanik,  
der Astronomie und Meteorologie.

Herausgegeben von

Dr. H. Gretschel,      und      Dr. G. Bornemann,  
Bergrath und Professor an der Berg-      Lehrer der Chemie an den techn. Staats-  
akademie in Freiberg.      Lehranstalten in Chemnitz.

Sechszwanzigster Jahrgang.



Mit 21 Holzschnitten im Text.

---

Leipzig  
Verlag von Quandt & Händel.  
1890.



# Inhaltsübersicht.

## Astronomie.

<b>Die Sonne . . . . .</b>	<b>Seite</b> <b>3</b>
Thätigkeit der Sonne i. J. 1890, 3. — Bewegungen auf der Sonnenoberfläche 8. — Beziehungen von irdischen Erscheinungen zur Sonnenthätigkeit 11. — Ergebnisse spectroscopischer Beobachtungen der Sonnenfinsternisse 14. — Rotationsdauer der Sonne 19.	
<b>Die Planeten und ihre Monde . . . . .</b>	<b>20</b>
Merkur: Schiaparelli's Beobachtungen 21. — Erde: Kleine Bewegungen der Erdoberfläche 26; Bodenbewegungen in Frankreich 27; der Mond der Erde: Veränderungen auf der Mondoberfläche 27; Nachbildungen typischer Mondgebirge 29; Schwarz' Theorie der Ausbildung der Mondoberfläche 30; Wahrnehmung des Erdschattens außerhalb des Mondes 32. — Mars: Meissel's Erklärung der Verdoppelung der Canäle 34. — Planetoiden: Neuentdeckte Pl. 37; Ermittlung der Sonnenparallaxe mit Hilfe der kleinen Planeten 38. — Jupiter: Der rothe Fleck 40; dunkle Streifen am Aequator des J. 40; anomale Erscheinungen bei der Bedeckung der Jupitersmonde 41. — Saturn: Masse des S. 44; weißer Fleck auf dem Saturnringe 44; Uranus: Spectrum des U. 45.	
<b>Kometen . . . . .</b>	<b>46</b>
Der Faye-Möller'sche Komet 46; Komet 1888 V 47; Komet 1889 I, 47; Komet Brooks 1889, 48; Komet 1889 II, 49; Komet 1889 III, 49; Komet 1889 IV, 50; Komet 1889 V, 51; Komet 1889 VI, 57; Komet 1862 III, 58; Komet 1881 V, 58; Komet 1884 III, 59; Komet 1888 III, 60; die periodischen Kometen 61.	
<b>Fixsterne . . . . .</b>	<b>64</b>
Fixstern-Parallaxen 64. — Doppelsterne 67. — Der veränderliche Stern Algol 71. — Die langsamen Lichtschwankungen der rothen veränderl. St. 75. — Sternspectra vom ersten Typus 76. — Der Apex der Sonnenbahn 81.	
<b>Nebel und Sternhaufen . . . . .</b>	<b>82</b>
Nebel in der Andromeda 82. — Ringnebel im Einhorn 84. — Helixförmige Nebel 86. — Spectrum des Orionnebels 88.	

# Physik und Meteorologie.

<b>Allgemeine Physik</b> . . . . .	Seite 95
Allgemeine Massenanziehung 95. — Das Gesetz der Molecularattraction 101. — Scheinanziehung und Abstoßung zwischen suspendirten Theilchen 104.	
<b>Aérostatik und Aérodynamik</b> . . . . .	106
Melde's Capillarbarometer 106. — Melde's Verfahren zur Bestimmung des specif. Gewichtes von Gasen 109. — Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz für Drucke unter einer Atmosphäre 111.	
<b>Akustik</b> . . . . .	112
Absolute Zählung der Schwingungen einer Stimmgabel 112. — Messung der Tonstärke 119. — Objective Darstellung der Schallintensität 124. — Wellensirene und Vocalsirene von Eichhorn 128. — Geschwindigkeit des Schalles in einer cylindrischen Röhre 129.	
<b>Optik</b> . . . . .	129
Mechanik des Lichtens 129. — Selective Reflexion der Metalle 139. — Aenderung der Lichtgeschwindigkeit in Metallen mit der Temperatur 140. — Lichtemission glühender Metalle 141. — Spectralanalyse: Herstellung monochromatischen Lichtes 145. — Bandenspectra der Kohle 143. — Spectrum des Fluors 147. — Allmählicher Uebergang der Gasspectra in ihre verschiedenen Formen 148. — Spectrum der Gase bei tiefen Temperaturen 153. — Scintillation 155.	
<b>Wärmelehre</b> . . . . .	155
Wärmemessung 155. — Assmann's Aspirations-Psychrometer 156. — Thermointegrator von Müller-Erzbach 159. — Luftpyrometer von Wiborgh 162. — Verdampfungs calorimeter von Reesfen 165.	
<b>Elektricität und Magnetismus</b> . . . . .	167
Galvan. Batterie von Benede u. Co. 167. — Normalelement von Goup 168. — Galvan. Kette von Belloni 168. — Tauchbatterie für starke Ströme von Donati 169. — Weymer's Batterie 169. — Galv. Batterie von Lahouse u. Co. 170. — Neues Leclanché-Element von Schäfer u. Montanus 171. — Lauber's Accumulator 171. — Neues Accumulatorensystem von Correns 172. — Thermosäule von Gölcher 173. — Elektr. Eigenschaften des Quarzes 174. — Deformationsströme 176. — Zerstreung der negativen Elektricität durch das Sonnen- und Tageslicht 177. — Elektricitätsleitung in Flüssigkeiten 179. — Fortleitung elektr. Wellen durch Drähte 180. — Wärmewirkung elektr. Ströme 186. — Einfluß der Elektricität auf die Verdampfung von Flüssigkeiten 188. — Das Kerr'sche magneto-optische Problem 191. — Fiske's elektr. Distanzmesser 191. — Phonograph, Graphophon und Grammophon 193.	

<b>Meteorologie und Klimatologie</b>	Seite
Sternenstrahlung 201. — Temperatur des Mondes 206. — Meteorolog. Bedeutung der Staubtheilchen in der Luft 209. — Einfluß der Schneedecke auf Boden, Klima und Wetter 214. — Schwankungen des Klimas 220.	201

## Chemie und chemische Technologie.

<b>Chemische Probleme der Gegenwart</b>	235
<b>Die Elemente und einige Verbindungen derselben</b>	244
<b>Sauerstoff</b>	244
Darstellung des S. aus Kaliumchlorat 244. — mit Wasserstoffsuperoxyd 246. — S. aus Luft 249. — Trennung des S. von Stickstoff durch Erösiose 249. — Brin's Verfahren der S.-Darstellung mittels Bariumsuperoxyd 250. — Nutzbarmachung des S. der Luft 251.	
<b>Natrium</b>	257
Natriatron 257. — Lage der Sodaindustrie 259. — Leblancsoda 261. — Rückstände der Leblancsodafabrikation 263. — Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen 264. — Ammoniumsoda 269. — Darstellung von A.-Soda aus Chilisalpeter 278. — Nutzbarmachung der Leblanc- und Ammoniumsodarückstände durch combinirte Verarbeitung 279. — Soda und Chlor durch Elektrolyse von Kochsalz 280.	
<b>Eisen</b>	281
Die Eisenindustrie des Continents i. J. 1889: 281 — Zur Metallurgie des Eisens 287.	
<b>Nickel</b>	293
Atomgewicht des N. 293. — Zerlegung von Kobalt und Nickel 294. — Gewinnung des N. 297. — Metallurg. Verarbeitung der Nickelerze 298. — Eigenschaften des N. 301. — Nickelgefäße 304.	
<b>Organische Verbindungen</b>	305
<b>Ameisensäure.</b> Vorkommen 305. — Darstellung 306. — Eigenschaften 308. — Ester und Salze 308.	
<b>Essig und Essigsäure</b>	309
Essigfabrikation 309. — Holzessig 315. — Essigsäure 315.	
<b>Die Zuckerarten</b>	320
Ueberblick über die verschiedenen Zuckerarten 320. — Constitution des Zuckers 321. — Reactionen der Zuckerarten 322. — Traubenzucker 324. — Fruchtzucker 325. — Invertzucker 325. — Galaktose 326. — Dulcitolose 326. — Mannose 326. — Sorbose 327. — Arbose 327. — Rhamnose 327. — Arabinose 328. — Xylose 328. — Erythrose 328. — Glycerose 329. — Formose 329. — Rohrzucker 329. — Milchwasser 329. — Maltose 330. — Raffinose 330. — Fischer's Synthese von Mannose, Ribulose und Traubenzucker 331.	

	Seite
Rauchloses Pulver . . . . .	334
Gewöhnliches Schießpulver 334. — Braunes Pulver 336. —	
Amid- u. Ammoniumnitratpulver 337. — Schießbaum-	
wolle. Lenf'sche Patrone 338. — Abel'sche Patronen 339. —	
Franzöf. Pulver B. Deutsches rauchloses Pulver. Spreng-	
gelatine 340. — Schießwolle 342. — Neuere Patente über	
rauchloses Pulver 343.	
Nesforcin . . . . .	345
Constitution 345. — Eigenschaften. Technische Darstellung	
346. — Reactionen 350. — Abkömmlinge des N. 351.	
Sulfonyl . . . . .	356
Constitution 356. — Darstellung 357. — Reactionen 358.	
— Wirkung 359.	
Antifebrin . . . . .	360
Constitution. Darstellung 360. — Reactionen 361. —	
Wirkung 362.	
Phenacetin . . . . .	363
Constitution. Darstellung 363. — Eigenschaften 364. —	
Reactionen 365. — Wirkung 366.	
Antipyrin . . . . .	367
Darstellung 367. — Constitution 368. — Eigenschaften.	
Handelsorten. Wirkung 370. — Hypnal 371.	

### Berichtigungen.

- ©. 27. Die vermeintliche Bodenbewegung in Frankreich hat sich nachträglich als ein Irrthum herausgestellt, beruhend auf systematischen Beobachtungsfehlern des älteren Nivellements.
- ©. 78, Z. 14 v. u. muß es heißen Deneb ( $\alpha$  im Schwan) statt Atair ( $\alpha$  im Adler), desgl. Z. 7 u. 3 v. u. Deneb statt Atair.

# Jahrbuch der Erfindungen.

---





# I. Astronomie.

## Die Sonne.

**Thätigkeit der Sonne im Jahre 1889.** — Ueber die Entwicklung der Sonnenflecke und Fackeln im verflossenen Jahre hat Prof. Tacchini in Rom folgende Angaben veröffentlicht. <sup>1)</sup>

	Relative Häufigkeit der Tage ohne Flecke	Relative Häufigkeit der Sonnenflecke	Relative Größe der Sonnenflecke	Mittlere tägl. Zahl der Fleckengruppen	Relative Größe der Fackeln
Januar .	1·00	0·00	0·00	0·00	6·00
Februar .	0·50	3·26	8·12	0·56	1·56
März . .	0·62	1·69	3·64	0·50	6·81
April . . .	0·60	0·65	4·35	0·40	7·25
Mai . . .	0·96	0·04	0·65	0·04	5·30
Juni . . .	0·56	1·97	25·22	0·45	9·63
Juli . . .	0·39	2·75	16·97	0·87	14·35
August . .	0·19	6·97	20·03	1·26	17·77
September	0·48	1·18	8·22	0·61	28·48
October .	0·73	0·64	1·55	0·27	18·18
November	1·00	0·00	0·00	0·00	0·62
December.	0·61	1·68	4·09	0·65	29·55

Ebenso wie im Jahre 1888 war die Entwicklung der Fackeln nicht ganz entsprechend derjenigen der Flecke. So erreichten die ersteren in den Monaten September und December eine Entwicklung, wie sie seit dem Juli 1886 nicht wieder beobachtet worden war.

Die Zahl der fleckenfreien Tage betrug 211 im Jahre

1) Comptes rendus T. CVIII, p. 1094; CIX, p. 131; CX, p. 229.

1889, dagegen 1888 nur 158, und die Zahl der flecken- und fackelfreien Tage war 1889 mehr als doppelt so groß als im Jahre 1888.

In den Monaten Juni, Juli, August und September wurde ein entschiedenes, aber nur zeitweiliges Erwachen der Fleckenthätigkeit beobachtet.

Zu erwähnen ist ferner das Auftreten von Flecken in hohen Breiten. Die drei bemerkenswertesten Gruppen wurden zuerst beobachtet am 16. Juni, 29. Juni und 2. August. Die erste war die größte des ganzen Jahres, sie entstand und verging auf der von uns abgewandten Seite der Sonne und wurde durch drei Rotationen beobachtet. Während der ersten Rotation war ihre Breite  $5^{\circ} 9'$  bis  $7^{\circ} 5'$  südlich, während der zweiten  $7^{\circ} 5'$  bis  $10^{\circ} 8'$ , bei der dritten, im August,  $8^{\circ} 5'$  bis  $10^{\circ}$  (nach Beobachtungen von Riccò in Palermo). Auch die dritte Gruppe war während dreier Rotationen sichtbar; sie entstand und verschwand aber auf der uns zugewendeten Seite der Sonne. Bezüglich der Ausdehnung nahm sie die zweite Stelle ein; sie lag in  $20^{\circ}$  südlicher Breite. Der Fleck, welcher am 29. Juni erschien, war nur klein, aber merkwürdig durch seine ungewöhnlich hohe Breite. Dieselbe betrug (nach Riccò) am 30. Juni  $41^{\circ}$  südlich und am nächsten Tage  $40^{\circ} \frac{1}{2}$ ; am 2. Juli verschwand er schon wieder. Eine vierte Gruppe, die zuerst am 9. August sichtbar wurde, erreichte im Mittel nicht die Flächenentwicklung wie diejenige vom 16. Juni, übertraf sie aber an einem Tage, nämlich am 15. August.

Die Frage, ob das Minimum der Sonnensfleckperiode im vorigen Jahre stattgefunden habe, läßt sich immer noch nicht mit Sicherheit beantworten. Bruguère hat im Novemberheft 1889 der Zeitschrift „L'Astronomie“ auf Grund seiner Beobachtungen die folgende Zusammenstellung der fleckenfreien Tage und derjenigen mit Flecken während der ersten Hälfte des vorigen Jahres gegeben in der Absicht, die Epoche des Minimums genau festzustellen. Danach waren fleckenfrei die Tage:

Januar 3—15, 18—31, Februar 8—21, März 2—6, 17—31, April 11—30, Mai 1—5, 10—26, 28—31, Juni 1—15, 29—30, Juli 1—11, 25—27;

dagegen waren Flecke sichtbar an folgenden Tagen:

Januar 16—17, Februar 1—7, 22—29, März 1, 8—16,

April 1—10, Mai 6—9, 27, Juni 16—28 (die erwähnte große Gruppe), Juli 12—24 (die erwähnte große Gruppe), 28—31.

Es ist hier eine ganz fleckenfreie Periode von 25 Tagen vom 11. April bis 5. Mai vorhanden, und wenn man die kleinen Flecke nicht beachtet, welche vom 6.—9. Mai und am 27. Mai sichtbar waren, so ergibt sich eine fleckenfreie Periode von 66 Tagen vom 11. April bis 15. Juni. Bruguière ist daher der Ansicht, daß die Epoche des Minimums auf Ende April zu verlegen sei. Aber die durch das Erscheinen der großen Junigruppe und nachher durch das Auftreten einer Gruppe in höherer Breite angedeutete neue Periode lebhafterer Fleckenentwicklung erwies sich doch als nur vorübergehend; es folgte ihr eine Periode fast vollständiger Ruhe und auch in der weiterhin zu erwähnenden Zahl und Größe der Protuberanzen zeigte sich eine Abnahme, welche der Bruguière'schen Ansicht nicht günstig ist.

Mit der wechselnden Entwicklung der Sonnenflecke stimmten auch im Allgemeinen, wenn auch nicht immer im Einzelnen die magnetischen Declinations-Variationen überein, wie folgende Zusammenstellung der Wolf'schen Sonnenfleckenzahlen  $r$ , ihrer Zunahme  $\Delta r$  gegen das Vorjahr, der in Mailand beobachteten magnetischen Variationen  $v$  und ihrer Zunahme  $\Delta v$  hervorhebt:

	$r$	$\Delta r$	$v$	$\Delta v$
Januar . . . . .	1.0	— 12.0	1.75'	— 1.28'
Februar . . . . .	7.9	+ 0.9	3.99	+ 0.97
März . . . . .	6.3	+ 0.0	6.17	— 0.94
April . . . . .	4.9	+ 1.0	8.85	+ 0.58
Mai . . . . .	2.4	— 8.4	8.19	— 0.29
Juni . . . . .	7.0	+ 0.5	8.86	— 0.41
Juli . . . . .	8.0	+ 6.1	8.25	— 0.32
August . . . . .	20.6	+ 18.7	8.99	— 0.18
September . . . .	6.3	— 1.5	6.84	— 0.47
October . . . . .	0.0	— 2.0	6.10	— 0.22
November . . . .	0.0	— 12.9	2.55	+ 0.37
December . . . .	5.7	— 4.2	1.96	+ 0.20
Mittel . . . . .	5.8	— 0.9	6.04'	+ 0.17'

Die Wolf'sche Formel für Mailand

$$v = 5.62' + 0.045. r$$

gibt  $v = 5.88'$ , welcher Werth mit dem aus den Beobachtungen abgeleiteten Mittelwerthe ( $6.04'$ ) besser übereinstimmt, als dies in dem vorhergehenden Jahren der Fall war. Vgl. dieses Jahrb. XXIV, S. 8; XXV, S. 6.

Die Protuberanzen zeigten eine deutlich ausgesprochene Abnahme gegen Ende des Jahres; in den flecken- und fackelarmen Monaten Februar und März traten die flammigen Protuberanzen am reichlichsten auf. Nachstehend folgt eine Uebersicht der Entwicklung der Protuberanzen in den drei letzten Jahren nach Beobachtungen von Tacchini:

	Anzahl der Beobachtungstage.	Mittl. tägl. Anzahl der Prot.	Mittl. Höhe der Prot.	Mittl. Erstreckung der Prot.
1887 . . . . .	214	8.26	45.2''	1.7 <sup>0</sup>
1888 . . . . .	227	7.94	45.9	1.5
1889 . . . . .	247	3.20	34.7	1.1

Wegen der Verschiedenheit der atmosphärischen Zustände in Italien und in England lassen diese Zahlen keine Vergleichung mit den früher in diesem Jahrbuch mitgetheilten Beobachtungen des inzwischen verstorbenen Rev. S. J. Perry zu.

Im Spectrum einer metallischen Protuberanz, welche erschien, als die erwähnte Fleckengruppe vom 16. Juni am 28. Juni am Sonnenrande verschwand, wurden in Potsdam unter vielen andern folgende helle Linien beobachtet: <sup>1)</sup>

Wellenlänge	Ursprung	Wellenlänge	Ursprung
667.6 $\mu\mu$ . .	Fe	553.4 $\mu\mu$ . .	Ba, Fe, Sr
C . .	H	531.6 = . .	Coronium
649.6 = . .	Ba	526.9 = . .	Ca, Fe
646.2 = . .	Ca	518.8 = . .	Ca, Fe
D <sub>1</sub> = . .	Na	b <sub>1</sub> = . .	Mg
D <sub>2</sub> = . .	Na	b <sub>2</sub> = . .	Mg
D <sub>3</sub> = . .	Helium	b <sub>3</sub> = . .	Fe, Ni
		b <sub>4</sub> = . .	Mg, Fe

Noch müssen ein Paar bemerkenswerthe Sonnen-Eruptionen erwähnt werden, die am 5. und 6. Septem-

1) Vogel in den Mem. della Società dei Spettroscopisti Italiani, Nov. 1889.

ber 1888 auf der Haynald'schen Sternwarte zu Kalocsa beobachtet wurden.<sup>1)</sup> Die erste gab sich am 5. September 6 Uhr 6 Min. Ortszeit durch eine Protuberanz von 25" Höhe kund, die aber bis 6 Uhr 19 Min. sich bis zur Höhe von 151.4" erhob, wobei die Geschwindigkeit des Aufsteigens zeitweilig 171 km in der Secunde erreichte. Ihr Spectrum zeigte eine Anzahl glänzender Metalllinien, von denen einige außerordentlich hell waren, wie 1474 K und die D-Linien. Die zweite Eruption fand 18 Stunden später statt, am 6. September um 11 Uhr 45 Min., und war noch heftiger. Die Höhe der Protuberanz wuchs in 6 1/2 Minuten von 37" auf 158", und die Geschwindigkeit des Aufsteigens betrug zeitweilig 296.8 km in der Secunde. Sie war blendend hell, verging aber in ungefähr 14 Minuten. Die erste Eruption fand in 18° heliographischer Breite am östlichen Rande statt, die zweite etwa 4 1/2° davon entfernt; am Grunde hatte jede eine Ausdehnung von etwa 3°.

Die Ursache der Veränderlichkeit der Sonnentätigkeit hat man mehrfach außerhalb der Sonne, nämlich in den wechselnden Stellungen der Planeten gesucht. „Dieselben müssen,“ wie Frits bemerkt<sup>2)</sup>, „einen Einfluß auf die leicht beweglicheren kühleren und an den verschiedenen Stellen ungleich hohen Hüllen der Sonne oder auf die Massen in geringer Entfernung um sie kreisender kleiner Körper oder ein nahe der Sonne dichteres, die Strahlung übertragendes Medium ... in ähnlicher Weise periodisch ausüben, wie sich bei der irdischen Ebbe und Fluth die Einwirkung von Mond und Sonne äußert. Die in den Hüllen oder Schirmen erzeugten Schwankungen und Verschiebungen müssen die Ausstrahlung veränderlich machen oder selbst im Sonnenkörper Schwankungen hervorbringen, um auf die eine oder die andere Weise die periodische Veränderlichkeit der Thätigkeit bedingen zu können.“ Frits hat auch schon früher<sup>3)</sup> gezeigt, daß sich die halben synodischen Umläufe Venus-Jupiter, Venus-Merkur, Erde-Merkur, Venus-Erde und Erde-Jupiter in den Sonnenfleckenständen abspiegeln.

1) Fényi in den Comptes rendus T. CVIII, p. 889.

2) Frits, die wichtigsten periodischen Erscheinungen der Meteorologie und Kosmologie (Internat. wissenschaftl. Bibliothek, Bb. LXVIII). Leipzig 1889.

3) Wolf, Astron. Mittheil. XXVII.

Denselben Gedanken hat auch neuerdings Wilh. Sellmeier in einer besonderen Schrift: „Die Sonne unter der Herrschaft der Planeten Venus, Erde und Jupiter“<sup>1)</sup> entwickelt. Den Einfluß des Merkur zieht Sellmeier deshalb nicht mit in Rechnung, obwohl er an Größe den der Erde noch übertreffen würde, weil seine Wirkung wegen der großen Excentricität der Merkursbahn zu variabel ist und bei der schnellen Bewegung nur sehr kurze Zeit andauert. Für die mittlere Dauer der Periode findet Sellmeier die mit der bekannten Sonnenfledenperiode (11.11 Jahre) ziemlich übereinstimmende Zeit von 11.068 Jahren. Indessen hat Dr. F. Körber darauf aufmerksam gemacht, daß bei einer etwas genaueren Veranschaulichung der wechselnden Constellationen der drei Planeten durch eine graphische Darstellung sich fast eben so günstige Stellungen viel öfter als alle 11 Jahre ergeben, die wegen der Incommensurabilität der Umlaufzeiten in unregelmäßigen Zwischenzeiten wiederkehren. Derselbe hat auch bei einer zahlenmäßigen Berechnung der wirklichen Verhältnisse der Fluthfactoren der vier Planeten Merkur, Venus, Erde und Jupiter für die Zeit von 1850 bis 1862 keinerlei Parallelismus ihres Betrages oder auch nur der Größe ihrer Schwankung mit den Sonnenfledenrelativzahlen zu finden vermocht. Es scheint hier noch wenig Aussicht vorhanden zu sein, die Ursache des „Sonnenpulschlages“ außerhalb derselben zu finden.

Ueber die Bewegungen auf der Sonnenoberfläche hat Belopolsky experimentelle Untersuchungen angestellt<sup>2)</sup>, deren Hauptziel die Bestimmung der Richtungen der auf der Sonne vorkommenden Strömungen war. Es wurde dazu eine hohle Glasugel von 86.86 mm Halbmesser benutzt, auf deren Oberfläche 1 mm einem Bogen von  $0.66^\circ$  im größten Kreise entsprach. Auf der Oberfläche waren Meridiane, auf der einen Halbkugel 23, auf der andern 16, und von 6 zu  $6^\circ$  Breite Parallelkreise gezeichnet. Diese Kugel wurde mit Wasser und fein zerbröckeltem Stearin gefüllt, dessen specifisches Gewicht 0.987 bis 1.031 betrug, daher viele Theilchen dasselbe Gewicht wie das

1) Halle, 1890. Vgl. auch Körber's Besprechung im Aprilheft 1890 von „Himmel und Erde“, S. 347.

2) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2954.

Wasser hatten. Bei späteren Versuchen wurden auch Zuckersirup, Benzin u. s. w. angewandt. Die gefüllte Kugel wurde auf dem größeren Rade einer Centrifugalmaschine so angebracht, daß die Parallelkreise dem Horizont parallel waren, und ward dann in langsame Rotation von etwa 40 Umdrehungen in der Minute um eine verticale Achse versetzt. Diese Drehung ward so lange fortgesetzt, bis alles Wasser, bis zur Achse hin, mit gleicher Geschwindigkeit rotirte; darauf ward die Drehung allmählich langsamer gemacht, bis die Kugel stillstand, ohne daß Wirbelbewegungen an den innern Wänden entstanden. Im Ganzen dauerte die Drehung gegen 8 Minuten. Sobald die Kugel stillstand, wurden die Winkelgeschwindigkeiten in Folge der Reibung an den Wänden und der innern Reibung des Wassers an der Oberfläche kleiner als in der Nähe der Rotationsachse, und die durch die innern Strömungen mitgeführten Stearinteilchen zogen an der Oberfläche vom Aequator zu den Polen hin, kehrten aber bevor sie letztere erreichten, inwendig zur Ebene des Aequators zurück. In einigen Fällen gelang es, ein und dasselbe Theilchen bei dieser Circulation während dreier Umdrehungen zu verfolgen. Mit Hilfe der auf der Oberfläche aufgezeichneten Meridiane und Parallelkreise konnten die Geschwindigkeiten der einzelnen Theilchen bestimmt werden, und zwar konnte mit diesen Bestimmungen chronographisch vom Parallel von  $15^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  begonnen werden. Gewöhnlich brauchten die Theilchen von diesem Parallel bis zum Rückgang nach innen 15 bis 40 Secunden, je nach der ihnen ertheilten Geschwindigkeit. Im Ganzen hat Belopol'sky gegen 100 Theilchen während ihrer Bewegung an der Oberfläche der Kugel beobachtet. Die Geschwindigkeiten betrugen  $1^{\circ}$  bis  $9^{\circ}$  in der Secunde, die wahrscheinlichen Fehler dieser Bestimmung aber  $\pm 0.04^{\circ}$  bis  $\pm 0.66^{\circ}$ .

Belopol'sky giebt die Ergebnisse verschiedener Versuchsreihen, von denen hier eine Berücksichtigung finden mag. Es bedeutet dabei

$\varphi$  die Breite,

$\varphi'$  die Componente der Geschwindigkeit im Meridian,

$\varphi_1'$  die Geschwindigkeit in der Richtung des Meridianes, berechnet nach der Formel

$$\varphi_1' = 0.97^{\circ} \cdot \sin 2(\varphi - 6^{\circ});$$



$\xi$  die Winkelgeschwindigkeit,  
 $\xi'$  die Winkelgeschwindigkeit, berechnet nach der Formel  
 $\xi' = 5.33^\circ - 3.26^\circ \cdot \sin 2(\varphi - 2.1^\circ)$ .

$\varphi$	$\varphi'$	$\varphi_1'$	$\varphi_1' - \varphi'$	$\xi$	$\xi'$	$\xi - \xi'$
36.7°	0.80°	0.85°	+ 0.05°	2.60°	2.71°	+ 0.11°
42.9	0.88	0.93	+ 0.05	2.25	2.19	— 0.06
48.8	1.03	0.97	— 0.06	2.27	2.27	0
54.4	1.00	0.96	— 0.04	2.35	2.32	— 0.03
60.1	0.93	0.92	— 0.01	2.58	2.56	— 0.02
65.7	0.85	0.85	0	2.94	2.94	0

In allen Fällen nahm die Winkelgeschwindigkeit der Theilchen vom Aequator bis zu 45° bis 50° ab, entsprechend einer empirischen Formel von der Gestalt

$$\xi = x - y \sin 2(\varphi \pm \alpha).$$

Es ergab sich also hier bis zu den mittleren Breiten ein analoges Gesetz wie bei den Winkelgeschwindigkeiten auf der Sonne, und wenn auch über den Parallel von 50° hinaus über die Rotation auf der Sonnenoberfläche nichts bekannt ist, so kann doch aus der Analogie mit Belopolsky's Versuchen geschlossen werden, daß auch auf der Sonne die Winkelgeschwindigkeiten von dort an entweder wieder zu wachsen anfangen oder doch nicht weiter abnehmen. Im Uebrigen darf nicht erwartet werden, daß das Abhängigkeitsgesetz der Winkelgeschwindigkeiten von der Breite in Belopolsky's Versuchen mit dem entsprechenden Gesetz für die Sonne identisch ist. Beide Gesetze können bloß analog sein, da die Circulation abhängt von der inneren Reibung, also von der Beschaffenheit der rotirenden Flüssigkeit.

Die Geschwindigkeiten in Richtung der Meridiane ändern sich im Ganzen proportional  $\sin(2\varphi - \alpha)$ , sie nehmen von 45° bis 50° zu und dann wieder ab. Wir haben hier eine Analogie mit den Breitenveränderungen auf der Sonne die allerdings im Allgemeinen nur sehr gering sind und von der Formänderung der Flecke verdeckt werden. In den mittleren Breiten, wo sie ihr Maximum erreichen sollen, sind sie besser zu bemerken als in der Nähe des Aequators, wie von Spörer bestätigt wird.

Belopolsky glaubt aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, daß die Bewegungen auf der Sonnenoberfläche durch

mechanische Wirkungen — verschiedene Winkelgeschwindigkeiten einer inneren Schicht und der Oberfläche — und nicht durch thermische oder äußere Bedingungen erzeugt werden. Die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten im Innern und an der Oberfläche könnte sowohl in der größeren Dichte des Innern der Sonne, wie in dem Gesetz der constanten Projectionen der bei der Rotation vom Radius eines Theilchens in der Zeiteinheit beschriebenen Flächen, wie es theoretisch von Ferrel gegeben ist, ihren Grund haben.

Es sind diese Ergebnisse in Uebereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen von Prof. Schukowsky über die Bewegung fester mit Flüssigkeit gefüllter Körper. Derselbe hat dabei auf die Möglichkeit hingewiesen, das Rotationsgesetz der Sonne mechanisch zu erklären, wenn vorausgesetzt wird, daß ein innerer Theil des Sonnenkörpers rascher rotire als die Oberfläche. Er hat nämlich gefunden, daß bei der angegebenen Vertheilung der Geschwindigkeiten in einem flüssigen Sphäroid insolge innerer Reibung Strömungen entstehen, welche an der Oberfläche vom Aequator zu den Polen, im Innern von den Polen zum Aequator gerichtet sind.

Belopol'sky fügt noch die Bemerkung bei, daß wohl auch auf denjenigen Planeten, deren Consistenz noch die Eigenschaften einer Flüssigkeit bewahrt hat, die Winkelgeschwindigkeiten vom Aequator bis zu  $45^\circ$  Breite ab- und dann wieder zunehmen müssen, und daß wir eine Bestätigung dieses Gesetzes insbesondere für den Jupiter bald erwarten dürfen.

Die Beziehungen von irdischen Erscheinungen zur Sonnenthätigkeit sind in diesem Jahrbuch schon wiederholt besprochen worden. Bezüglich des 1852 gleichzeitig von Wolf in Bern, Sabine in London und Gautier in Genf entdeckten parallelen Ganges der erdmagnetischen Variationen und der Fleckenthätigkeit, sowie des 1862 zuerst von Friz nachgewiesenen, schon im vorigen Jahrhundert von Mairan genannten Zusammenhanges zwischen der Fleckenthätigkeit und den Erscheinungen der Polarlichter besteht kaum noch ein Zweifel. Bezüglich des Einflusses der Sonnenthätigkeit auf die meteorologischen Erscheinungen haben die Untersuchungen nicht immer übereinstimmende Resultate gegeben. So hat schon 1614 Battista Valiani die Ansicht ausgesprochen, daß mit zu-

nehmender Fleckenentwicklung die Temperatur auf der Erde abnehme, und Riccioli suchte dies 1651 zu bestätigen; Dechales aber kam 1690 zu dem gerade entgegengesetzten Ergebnisse. W. Herschel versuchte 1801 den Einfluß der Flecenthätigkeit auf die Fruchtbarkeit im Allgemeinen mit Hilfe der Getreidepreise festzustellen und fand die Jahre mit häufigeren und größeren Flecken der Fruchtbarkeit günstiger; es lagen nämlich zur Zeit der größten Fleckenhäufigkeit die Getreidepreise unter den Mittelpreisen, zur Zeit der Minima aber über dem Mittel. Gegen diese Art der Beweisführung läßt sich freilich die Einwand erheben, daß auf die Getreidepreise auch noch andere Umstände außer den Ernteerträgen von Einfluß sind.

Neuerdings hat Prof. Herm. Frits in Zürich versucht, den Einfluß der Sonnenflecenthätigkeit auf den Hagelfall, die Weinerträge und die Längenveränderungen der Gletscher nachzuweisen.<sup>1)</sup>

Bezüglich des Hagelfalles, auf dessen periodisches Verhalten Frits zuerst 1874 aufmerksam gemacht hat, giebt derselbe eine Zusammenstellung der von Dr. Fr. Wallmann im „Deutschen Versicherungs-Kalender für 1887“ und von Richter in „Deutschlands Hagelversicherungen 1878“ veröffentlichten Zahlen über die von deutschen und österreichischen Hagelversicherungs-Gesellschaften in den Jahren 1870—1886 gezahlten Entschädigungen mit den Wolf'schen Relativzahlen der Sonnenflecke. Aus denselben ist ersichtlich, daß die Maxima der Hagelschäden um 1872 und nach 1880 fallen, das Minimum aber um 1877 fällt, daß also beide Wendepunkte an ähnlichen Stellen liegen, wie bei den Sonnenflecken (1870·8, 1878 und 1884·2). Dies ist in vollem Einklang mit dem Ergebnis, das Frits schon 1881 aus den Beobachtungen von 226 Stationen nachgewiesen hat,<sup>2)</sup> daß nämlich die Maxima der Hagelfälle in den Jahren 1804, 1819, 1828, 1837, 1848, 1859, 1869 den Maxima der Sonnenflecke in den Jahren 1804, 1816, 1829, 1837, 1848, 1860, 1871 entsprechen, während die Minima der Hagelfälle auf die Minima der Flecke in den Jahren 1810, 1824, 1833, 1844, 1854 und 1865 fallen, womit übereinstimmt das Mini-

1) Vierteljahrsschr. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, 32. Jahrg., S. 345 u. f.; vgl. auch die S. 7 citirte Schrift, S. 278 u. f.

2) Vierteljahrsschr. der naturforsch. Gesellsch. zu Zürich, 26. Bd.

zum der Hagelfälle von 1876 und 1877. In gleicher Weise tritt auch der parallele Gang beider Erscheinungen in anderen von Frits mitgetheilten Beobachtungsreihen deutlich hervor.

Ferner findet Frits den Gang der Sonnenthätigkeit in den Weinerträgen der verschiedenen Jahre abgespiegelt: es entsprechen dem Fleckenreichtum auf der Sonne durchschnittlich reiche Weinerträge, dem geringen Fleckenstande der letzten Periode entsprechen nur geringe Weinquantitäten. Wie sich aus der Zusammenstellung der jährlichen Durchschnittserträge der Reb-  
gelände des Cantons Zürich, von Württemberg und Hessen in Hektolitern auf den Hektar, des Cantons Aargau im Saum (= 1.5 hl) pro Zuckart (= 0.36 ha) und für Obio in Gallonen (4.54 Lit.) pro Acre (= 40 Ar) ergibt, folgte dem allgemeinen Maximum der Erträge um 1858 dasjenige von 1868 und das von 1882—83. „Während in allen früheren Perioden seit 1825 für jede 11 jährige mittlere Periode noch ein entschiedenes Maximum und ein ebensolches Minimum sich ergab, ging dem letzteren Maximum noch eine Art secundäres Maximum von 1875 voraus; es begann nach 1870 eine gewisse Unregelmäßigkeit in den Erträgen, wie sie auch in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts vorgekommen war. Es ist gewiß keine Zufälligkeit, daß auch dazumal die Periodenlängen der Sonnenflecken wesentlich sich von den mittleren entfernten und namentlich im zweiten Jahrzehnt auch die jährlichen Fleckenrelativzahlen wieder geblieben waren, wie in der zuletzt verlaufenden Periode.“

Was endlich die Längenveränderungen der Gletscher anlangt, so vermag das vorliegende ziemlich lückenhafte und nur ausnahmsweise auf Messungen beruhende Beobachtungsmaterial kein ganz klares Bild zu geben; doch aber glaubt Frits, „daß das Vorrücken oder Stoßen der Gletscher stets den Sonnenfleckenmaximis näher liegt als den Minimis, wenn auch das Stoßen infolge der Verspätungen zeitweise stärker zu sein scheint zur Zeit der kleineren Maxima (und Hauptminima) der Sonnenflecken und umgekehrt der Rückzug stark erscheint in jenen Jahrzehnten, in welchen die Fleckenstände hohe waren.“

Das Hauptinteresse bei Beobachtung totaler Sonnenfinsternisse wendet sich gegenwärtig der Corona zu, deren eigentliches Wesen noch immer nicht entschleiert ist. Die Ansicht, als sei

dieselbe eine rein optische Erscheinung verliert allerdings von Tag zu Tag mehr Anhänger und es bricht sich die Ueberzeugung Bahn, daß wir es mit einem materiellen Gebilde zu thun haben, wahrscheinlich mit Schaaren kleiner fester Körper. Glasenapp's Hypothese der Bildung der Corona aus Kometenschweifen (vgl. dieses Jahrb. XXIV, S. 24) hat indessen, wohl besonders wegen der Schwierigkeit, die spectroscopischen Erfahrungen mit ihr in Einklang zu bringen, wenig Anklang gefunden.

Im folgenden geben wir einige Resultate, die durch Beobachtungen, vorzüglich aber durch photographische Aufnahmen während der totalen Sonnenfinsternisse in den letzten Jahren erhalten worden sind.

Dr. Schuster faßt die Ergebnisse seiner spectroscopischen Beobachtung der totalen Sonnenfinsterniß vom 29. August 1886 (vgl. dieses Jahrb. XXIII, S. 12) in folgende Sätze zusammen:<sup>1)</sup>

In dem continuirlichen Spectrum der Corona ist das Maximum der actinischen Helligkeit im Vergleich zum Spectrum des Sonnenlichts beträchtlich nach dem Roth verschoben.

Während bei zwei früheren Gelegenheiten, bei denen Photographien des Spectrums erhalten wurden, sich Linien außerhalb der Grenzen der Corona zeigten, war dies 1886 nicht der Fall.

Calcium und Wasserstoff haben keinen Theil an dem normalen Spectrum der Corona. Die Wasserstofflinien treten nur in den Theilen auf, welche über großen Protuberanzen liegen; die Calciumlinien H und K sind allerdings überall sichtbar, aber stärker auf der Seite der Corona, welche an ihrem Grunde viele Protuberanzen hat.

Die stärkste Linie von 1886 hat die Wellenlänge  $\lambda = 423.28 \mu\mu$  und ist wahrscheinlich identisch mit der oft von Young beobachteten Chromosphärenlinie  $\lambda = 423.30 \mu\mu$ .

Andere Linien von gut bestimmter Position sind  $\lambda = 405.67, 408.42, 408.93, 416.97, 419.50, 421.18, 428.06, 436.54, 437.22, 437.81, 448.56, 462.79$ . Die fettgedruckten Linien sind auch schon bei den Finsternissen von 1883 auf der Insel Carolina und 1882 in Aegypten beobachtet worden.

1) Philos. Transactions, Vol. 180 (1889); Nature XLI, p. 327.

Eine Vergleichung zwischen den Linien der Corona und denen irdischer Elemente hat zu negativen Ergebnissen geführt.

Bezüglich der Helligkeit des Coronalichtes in verschiedenen Abständen von der Sonne hat Prof. Thorpe aus seinen Beobachtungen derselben Finsterniß das Ergebniß abgeleitet,<sup>1)</sup> daß dieselbe sich nicht nach dem umgekehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung ändert, sondern langsamer nach außen hin abnimmt, als dieses Gesetz fordern würde. Nachstehend folgen die von Thorpe beobachteten und die nach jenem Gesetz berechneten Helligkeiten in verschiedenen Abständen von der Sonne, letztere ausgedrückt in Sonnenhalbmessern:

Abstand	Helligkeit	
	beobachtet	berechnet
1·6 . . . .	0·066 . . .	0·066
2·0 . . . .	0·053 . . .	0·042
2·4 . . . .	0·043 . . .	0·029
2·8 . . . .	0·034 . . .	0·022
3·2 . . . .	0·026 . . .	0·016
3·6 . . . .	0·021 . . .	0·013

Im hellsten Theile der Corona betrug die Helligkeit nur  $\frac{1}{200}$  von derjenigen der Wandfläche, im Abstände von 3·66 nur  $\frac{1}{800}$ .

Durch Vergleichung photographischer Aufnahmen der totalen Sonnenfinsterniß vom 19. August 1887, welche von Sugiyama zu Domeiji-yama in Japan und ungefähr zwei Stunden später von Glasenapp bei Petrowsk und von Belopolsky in Jurgewitz erhalten worden sind, hat man geglaubt, zum ersten Male Veränderungen in der Corona auf die Spur gekommen zu sein, die in Zeit von ein Paar Stunden von statten gegangen seien. Während nämlich die japanischen Aufnahmen bezüglich der Structur der Corona ganz mit den russischen übereinstimmen, zeigt sich eine merkliche Verschiedenheit zwischen ihnen bei einem Strahle auf der Südseite. Es sind nämlich nach Süd, Südost und Ost drei durch dunkle Zwischenräume getrennte strahlenförmige Ausströmungen vorhanden, von denen auf den russischen Aufnahmen der südliche

1) Philos. Transactions, Vol. 180, p. 363; Nature XLI, p. 139.

Strahl entschieden breiter ist als der östliche, während auf den japanischen Aufnahmen das Gegentheil der Fall ist. Es scheint daher, als habe sich in der Zwischenzeit die Hauptmasse der südöstlichen Ausströmungen weiter nach Süden bewegt. Indessen ist Belopolsky der gegentheiligen Ansicht, er glaubt aus seinen Messungen auf keine derartige Veränderungen schließen zu dürfen.<sup>1)</sup>

Interessante Resultate sind während der totalen Sonnenfinsterniß vom 1. Januar 1889 erhalten worden. Der größte Theil der Totalitätszone fiel allerdings in den Stillen Ocean, sie ging aber auch noch durch Nevada, Utah, Wyoming und Dakota und endete im Britischen Nordamerika. Von der Lick-Sternwarte, die außerhalb der Totalitätszone lag, ging eine Expedition mit Keeler und Barnard nach Bartlett Springs bei Oroville in Californien. In der Nähe dieses Ortes, in Norman, beobachtete Prof. Pritchett aus St. Louis; besonders werthvolle photographische Aufnahmen aber lieferte die „Pacific Coast Amateur Photographic Association“, ein Verein von Freunden der Photographie, der verschiedene Stationen besetzt hatte. Holden hat einen Bericht über die Ergebnisse an diesen und andern Stationen veröffentlicht, dem eine von Barnard hergestellte Abbildung der Corona, sowie eine aus verschiedenen photographischen Aufnahmen zusammengestellte vergrößerte schematische Zeichnung beigegeben ist.<sup>2)</sup>

Was nun die Structur der Corona anlangt, so treten in der Umgebung des Nord- und Südpoles der Sonne eine Anzahl durch dunkle Zwischenräume getrennte „Polarstreifen“ auf, welche rückwärts verlängert sich ungefähr im Sonnenmittelpunkte treffen würden. Mit zwei Ausnahmen am Südwestrande sind sie alle geradlinig und erreichen mindestens die Länge des Sonnenhalbmessers. Viel weiter dehnt sich die Corona nach Osten und besonders nach Westen aus. Hier trifft man schweifartige Ausstrahlungen, welche immer mehr convergiren, je weiter sie sich von der Sonne entfernen. Diese Convergenz ist schon früher von Nanyard bemerkt worden; neu ist aber die Wahrnehmung Holden's, daß die convergirenden Schweife in einer Entfernung,

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2963, S. 183.

2) Reports on the observations of the total eclipse of the sun of January 1, 1889. Published by the Lick Observatory.

die größer ist als der Sonnendurchmesser, wieder divergent werden. Dies trat besonders deutlich auf der Westseite hervor, wo die Schweife am stärksten entwickelt waren und auf einer Photographie bis auf eine Entfernung gleich dem Zehnfachen des Sonnenhalbmessers verfolgt werden konnten.

Nach Holden's Ansicht sind es drei verschiedene Erscheinungen, durch deren Zusammenwirken die Corona entsteht:

1) Irradiationserscheinungen in der Nähe des Sonnenrandes, wo sich wegen zu großer Helligkeit keine Einzelheiten mehr wahrnehmen lassen und wo auch die dunkeln Zwischenräume zwischen den Polarstreifen aufhören;

2) sogenannte Polarstreifen, die sich aber nicht nur an den Polen, sondern überall am Sonnenrande bilden, und

3) lange schweifartige Gebilde, anfangs convergirend, weiterhin aber divergirend, welche im Osten und Westen die den Polarstreifen entsprechenden Gebilde überdecken.

Die charakteristischen Formen der Corona scheinen einer periodischen Veränderung zu unterliegen, entsprechend der Periode der Sonnenflecke und Nordlichter. Die Corona von 1889 hat denselben Typus, dem Minimum der Sonnenflecke entsprechend, wie die von 1878 und 1867.

Die nach außen divergirenden Formen der schweifartigen Gebilde bringen Holden auf den Gedanken, daß die Erscheinung der Corona hervorgerufen wird durch Meteorströme in der Nähe der Sonne, welche theils reflectirtes Licht uns zusenden, theils infolge der Zusammenstöße der einzelnen Körper selbst leuchten. Aus der weiten Ausbreitung der Corona längs der Elliptik würde man dann den Schluß ziehen können, daß diese Meteorströme, ähnlich den Planeten, seit langer Zeit ihre Bahn um die Sonne beschreiben.

Daß der Corona eine materielle Ursache zu Grunde liegt, daß sie nicht eine rein optische Erscheinung ist, geht auch aus den photographischen Aufnahmen dieser Finsterniß unzweifelhaft hervor.

Aus den spectroscopischen Beobachtungen von Reeler ergibt sich ferner, daß die aus glühenden Gasen bestehende eigentliche Sonnenatmosphäre im Verhältniß zur Corona außerordentlich niedrig ist. Reeler hält die sogenannten Polarstreifen für Lichtbündel, welche aus helleren, vertieften Stellen der Sonne



ausstrahlen und die einzelnen, in der gasförmigen Hülle der Sonne schwebenden Theilchen beleuchten. Diese Hypothese ist freilich nur mit einer geradlinigen Form der Polarstreifen verträglich.

Noch sei bemerkt, daß Hill in Bartlett Springs die Corona noch  $\frac{3}{4}$  Minute lang nach dem Ende der Totalität auf der Ostseite der Sonne verfolgt hat, indem er die Sonnenstrahlen durch ein dunkles, keilsförmiges Blendglas abschwächte.

Leuschner, der an derselben Station photometrische Messungen vornahm, zieht aus denselben den Schluß, daß es nie gelingen wird, mit unseren jetzigen Trockenplatten die Corona bei vollem Sonnenschein zu photographieren, und daß auch die Auffuchung eines sonnennahen Planeten auf photographischem Wege wegen der zu großen Helligkeit des Himmelsgrundes keine Aussicht auf Erfolg hat.

Seitens der Smithsonian Institution sind zwei Tafeln mit neun Photographien derselben Finsterniß und beschreibendem Text von Prof. Todd ausgegeben worden.<sup>1)</sup> Auch Todd sieht in den Veränderungen der Corona eine mit der Sonnenfleckenentwicklung periodische Erscheinung, und glaubt, daß die größte Ausdehnung der Corona in der Gegend des Aequators nahezu mit dem Minimum der Sonnenflecke zusammenfällt.

Uebrigens findet derselbe, daß die Symmetrieachse der Corona nicht mit der aus Sonnenfleckenbeobachtungen ermittelten Rotationsachse der Sonne zusammenfällt.

Ferner unterscheidet Todd, niemohl in etwas anderer Weise als Holden, in der Corona drei Theile:

1) Die Polarstrahlen, die am auffallendsten an den Polen erscheinen, geradlinig oder nahezu geradlinig sind, aber weder vom Sonnenmittelpunkte noch von den Polen ausstrahlen, sondern eher von zwei Gebieten, deren Mittelpunkte in der Nähe der Pole liegen;

2) die innere äquatoriale Corona, deren untere Regionen einige Aehnlichkeit mit der Sonnenatmosphäre haben. Von ihr geht ein großer Theil des gesammten Lichtes der Corona aus; ihre Strahlen sind aber im Allgemeinen nicht so scharf begrenzt wie an den Polen, und manche derselben zeigen deutliche Ström-

1) Nature XLII, p. 37.

mung. Vier große Hervorragungen sind in ungefähr  $35^{\circ}$  heliographischer Breite sichtbar, gleichsam einen Zusammenhang der Protuberanzen mit der Corona andeutend.

3) Die äußere äquatoriale Corona, aus langen, größtentheils nur dem bloßen Auge sichtbaren Strahlen bestehend, welche leicht gekrümmt und, wie Todd abweichend von Holden angiebt, auf der Ostseite der Sonne convergent, auf der Westseite divergent sind.

Endlich gedenken wir noch einiger Beobachtungen, die während der totalen Sonnenfinsterniß am 22. December 1889 erhalten worden sind.

A. Dela Baume Pluvinel hat aus der Prüfung der Photographien, die er während dieser Finsterniß auf Ile Royale nördlich von Cahenne, erhalten hat, die Schlüsse gezogen<sup>1)</sup>,

1) daß die Corona denselben allgemeinen Anblick bot wie am 1. Januar 1889;

2) daß ihre Ausdehnung nur gering war, indem sie am Aequator der Sonne eine Höhe von  $18'$ , an den Polen eine solche von  $6'$  erreichte, in dieser Hinsicht der Corona in den Jahren 1867 und 1878 gleichend und insofern beweisend für den engen Zusammenhang zwischen der Intensität von Erscheinungen außerhalb der Sonne mit der Häufigkeit der Sonnenflecke;

3) die Lichtbüschel, welche die Corona zusammensetzen und besonders ihre gekrümmte Form in der Nachbarschaft der Pole scheint auf Störungen der Materie unterm Einflusse zweier Kräfte zu deuten, einer Kraft, welche die Theilchen senkrecht von der Sonnenfläche fortreibt, und einer durch die Rotation der Sonne entwickelten Centrifugalkraft.

Die größere Ausdehnung der Corona in Richtung des Aequators tritt auch sehr deutlich auf den von Rev. Perry mit einem Common'schen Reflector von kurzer Brennweite bei dieser Finsterniß erhaltenen Photographien zu Tage. Auf der am längsten belichteten Platte läßt sie sich bis zur Entfernung von beinahe einem Durchmesser vom Rande verfolgen<sup>2)</sup>.

Rotationsdauer der Sonne. — Im 24. Jahrg.

1) Comptes rendus T. CX, p. 333.

2) „The Observatory“, March 1890; Nature XLI, p. 450..

dieses Jahrb., S. 10, ist des befremdenden Resultats gedacht worden, welches Henry Crew aus der Bestimmung der Verschiebung der Spectrallinien am östlichen und am westlichen Rand der Sonne für die Rotation der letzteren abgeleitet hat. Während nämlich die Beobachtung der Sonnenflecke für die höheren heliographischen Breiten eine längere Dauer der Umdrehung der Sonne ergeben als für den Aequator, fand Crew das gerade Gegentheil. Neuerdings aber hat Crew<sup>1)</sup> durch weitere Beobachtungen die Ueberzeugung gewonnen, daß seine früheren Untersuchungen einer Berichtigung bedürfen, weil sie augenscheinlich mit einem systematischen Fehler behaftet sind. Aber auch seine neue Beobachtungsreihe führt zu einem ähnlichen Ergebniß, wie die ältere; sie giebt für die Breite von  $45^\circ$  eine um 18 Stunden kürzere Rotationsdauer als für den Aequator. Crew hält aber diesen Unterschied mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Beobachtungen für zu unbedeutend, als daß daraus irgend welche Schlüsse gezogen werden könnten und ist der Ansicht, „daß keine sichere Verschiedenheit der Umdrehungszeit für verschiedene Breiten mit dem Spectroskop nachgewiesen ist.“ Dem widersprechen allerdings die Resultate, die man anderwärts auf spectrostropischem Wege erhalten hat. So haben, wie im vorigen Jahrg. dieses Jahrb., S. 12, erwähnt worden ist, die Beobachtungen in Lund eine mit wachsender Breite abnehmende Größe des täglichen Rotationswinkels ergeben, der sich nach einer neueren Mittheilung von Dunér<sup>2)</sup> gut durch die Formel

$$\xi = 8.596^\circ + 5.522^\circ \cdot \cos \varphi - 0.759^\circ \cdot \sin \varphi$$

darstellen läßt, in welcher  $\varphi$  die heliographische Breite bedeutet. Crew's Werth für die Rotationsdauer ist 26.23 Tage.

### Die Planeten und ihre Monde.

Merkur.<sup>3)</sup> — Aus der wenig sicheren Beobachtung der Gestalt des südlichen Hornes des nur theilweise beleuchteten Pla-

1) Nature XL, p. 550.

2) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2968, S. 267.

3) Schiaparelli, „Sulla rotazione di Mercurio“, Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2944. Eine recht anregende Schilderung von Schiaparelli's Entdeckung und ihrer Bedeutung giebt Plasmann, „Die neuesten Arbeiten über den Planeten Mercur“. Freiburg i. Br. 1890.

neten, sowie eines dunkeln Streifens, welcher gegen Ost am dunkelsten war, haben am Anfang dieses Jahrhunderts Schröter und Harding in Lilienthal auf eine Rotation des Merkur um seine Achse geschlossen und deren Dauer zu 24 St. 5 Min. geschätzt. Dieses Ergebnis hat trotz seiner geringen Sicherheit in allen astronomischen Lehrbüchern Aufnahme gefunden, weil bisher eine anderweite Bestimmung der in Rede stehenden Größe nicht vorhanden war. Es ließ sich aber erwarten, daß solche Flecke oder Streifen, wie Schröter beobachtet hatte, wenn sie wirklich vorhanden, mit den vervollkommenen optischen Hilfsmitteln der Neuzeit ungleich zuverlässiger zu verfolgen sein würden. In der That führten einige Versuche, welche Schiaparelli in dieser Richtung im Jahre 1881 mit dem achtzölligen Merz'schen Refractor der Mailänder Sternwarte anstellte, zu so befriedigenden Ergebnissen, daß er sich im Anfang d. J. 1882 zu einer systematischen Beobachtung des Merkur entschloß. Von dieser Zeit an bis zum November 1889 hat nun Schiaparelli den Merkur mehrere hundert Male im Gesichtsfelde seines Fernrohrs gehabt und an mehr als 150 Tagen hat er Flecke oder andere bemerkenswerthe Gebilde beobachtet, und er hat gegen 150 Zeichnungen entworfen, von denen der größte Theil aus den Jahren 1882/83 stammt, in welchen es gelang, den Planeten durch sieben synodische Umläufe zu verfolgen. Schon 1884 sah er sich so im Besitz genügenden Materiales zur Bestimmung der Rotationsdauer des Merkur; indessen kam es ihm darauf an, die Ergebnisse auch mit dem neuen 18 zölligen Refractor bestätigt zu sehn, der erst 1886 aufgestellt wurde, und daher ward die Discussion und Veröffentlichung der Beobachtungen noch eine Reihe von Jahren hinausgeschoben.

Da Merkur immer in der Nähe der Sonne steht, von der er sich höchstens  $23^{\circ}$  entfernt, so kann dieser Planet in Mailand nie die ganze Nacht hindurch beobachtet werden, und auch in der Dämmerung gelingen wegen des tiefen Standes die Beobachtungen selten, weil es nicht möglich ist, die erforderliche Vergrößerung, die nicht unter 200 herabgehen darf, anzuwenden. Schiaparelli sah sich deshalb genöthigt, seine Beobachtungen anzustellen während die Sonne über dem Horizonte stand. Dieselben gelangen auch bei ruhiger, klarer Luft im Winter zu jeder Tagesstunde, im Frühjahr und Herbst aber in

den Morgenstunden; schwieriger waren sie im Sommer wegen der vielen Dünste, welche von der wasserreichen lombardischen Ebene aufsteigen.

Die Beobachtungen sind während aller Phasen des synodischen Umlaufs (116 Tage) angestellt worden, bloß mit zwei Unterbrechungen zur Zeit der untern und obern Conjunction. Im ersteren Falle, wenn der Planet zwischen Erde und Sonne stand, dauerte die Unterbrechung in der Regel einen Monat, weil während dieser Zeit die beleuchtete Sichel des Merkur zu klein war, um mit Sicherheit Flecke zu erkennen. Bei der obern Conjunction dagegen dauerte die Unterbrechung höchstens 6 bis 8 Tage, so lange der Planet in zu großer Nähe der Sonne stand. Letzterer Umstand ist aber, wie Schiaparelli bemerkt, nicht so störend als man glauben könnte, und obwohl er keine besonderen Vorkehrungen zur Abhaltung der Sonnenstrahlen getroffen, so konnte er doch mehrmals den Merkur zeichnen, wenn er nur wenige Grad von der Sonne entfernt stand. So erhielt er eine der besten Zeichnungen am 11. August 1882 um 20<sup>h</sup> 27<sup>m</sup> mittl. Zeit, als Merkur nur 3° 2' vom Sonnenrande abstand, und obwohl der scheinbare Halbmesser des vollkommen kreisrund erscheinenden Planeten bloß 4 bis 5'' betrug, so ließen sich doch die Flecke mit voller Bestimmtheit erkennen.

Als wichtigste Ergebnisse seiner Beobachtungen führt nun Schiaparelli folgende an:

1) Wenn man den Merkur an zwei auf einander folgenden Tagen zu derselben Tagesstunde beobachtet, so sieht man dieselben hellen oder dunkeln Flecke anscheinend an derselben Stelle der Planetenscheibe; und auch wenn die Beobachtungen in Zwischenzeiten von 2, 3 oder 4 Tagen angestellt werden, so ist die Verschiedenheit des Anblicks nicht erheblich, wenn man der Veränderung der Lichtphase Rechnung trägt. Diese Thatfache ist schon Schröter und Harding aufgefallen, und sie findet auch in den Beobachtungen von L. de Ball in Bothkamp (1882) Bestätigung, welche im XIX. Jahrg. dieses Jahrb., S. 22, erwähnt worden sind. Bezüglich der Achsendrehung des Merkur kann man daraus schließen, daß dieselbe entweder in Zeit von ungefähr 24 Stunden von statten geht, oder daß in dieser Zeit 2, 3 oder mehr Rotationen vollendet werden, oder daß die Rotation so langsam vor sich geht, daß ihr Einfluß sich in einigen

Tagen nicht erheblich geltend macht. Schröter hat sich für die erste Annahme entschieden, und Bessel hat später aus den Lilienthaler Beobachtungen eine Rotationsdauer von  $24^h 0^m 52.97^s$  abgeleitet<sup>1)</sup>.

2) Es ist aber auch keine Veränderung des Aussehens der Planetenscheibe und der Lage der Flecke auf ihr bemerkbar, wenn man den Merkur an demselben Tage oder an zwei aufeinander folgenden Tagen zu wesentlich verschiedenen Tagesstunden beobachtet. Diese wichtige Thatsache ist von Schiaparelli durch wiederholte Beobachtungen bestätigt worden; sie beweist die Unzulässigkeit der beiden ersten Annahmen bezüglich der Rotationsdauer, die Rotation des Merkur muß sehr langsam vor sich gehen.

3) Wenn Merkur in verschiedenen Umläufen bei derselben relativen Stellung zu Sonne und Erde beobachtet wurde, so bot er wesentlich denselben Anblick dar; nur ergaben sich geringe Verschiedenheiten in der Lage der Flecke gegen die Schattengrenze. Schiaparelli schließt daraus, daß Merkur ganz so oder nahezu auf gleiche Art sich um die Sonne bewegt, wie der Mond um die Erde oder Japetus um den Saturn, daß er also, abgesehen von kleinen Schwankungen, der Sonne immer wesentlich dieselbe Hälfte zukehrt. Die Rotationszeit des Merkur würde demnach mit seiner siderischen Umlaufszeit zusammenfallen und 87.9693 Tage betragen. Ganz sicher ist die Identität der beiden Perioden durch die Beobachtungen von 1882/89 nicht nachgewiesen und ein Unterschied von  $1/1000$  würde noch mit denselben verträglich sein; doch hält es Schiaparelli für sehr wahrscheinlich, daß ein solcher Unterschied hier so wenig als beim Monde vorhanden ist.

4) Zur genauen Bestimmung der Richtung der Rotationsachse reichten die Beobachtungen nicht aus. Bei der nur gröblichen Reduction der Zeichnungen wurde dieselbe senkrecht zur Bahn vorausgesetzt, und diese Annahme erwies sich als ausreichend; doch ist es immerhin möglich, daß der Äquator des Merkur einen Winkel von einigen Grad mit der Bahnebene einschließt, indessen kann derselbe nicht 23 bis  $25^\circ$  erreichen, wie bei Erde und Mond.

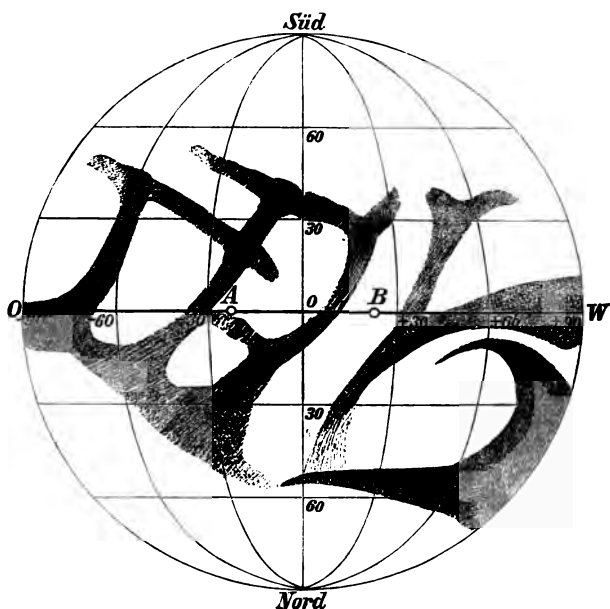
5) Alle Beobachtungen Schiaparelli's weisen darauf hin,

---

1) Berliner Astron. Jahrb. 1813, S. 253.

daß die Rotation des Merkur gleichförmig von statten geht. Da nun die Excentricität der Merkursbahn sehr bedeutend, nämlich 0.2056, und demgemäß die Bewegung des Planeten in seiner Bahn sehr ungleichförmig ist, so ergibt sich eine starke Vibration in der Länge, deren Periode 88 Tage beträgt und deren Betrag gleich der doppelten Größe des größten Werthes der Mittelpunktsgleichung oder gleich  $47^{\circ}21'$  ist, d. h. von der

Fig. 1.



Sonne aus erblickte man nicht immer denselben Punkt der beleuchteten Merkursoberfläche in der Mitte der Planetenscheibe, sondern dieser Punkt schwankt während eines siderischen Umlaufes des Merkur auf dem Aequator desselben um  $47^{\circ}21'$  hin und her. Infolge davon wird von der Sonne nicht bloß eine Hälfte, sondern etwas über  $\frac{5}{8}$  der gesamten Merkursoberfläche im Laufe eines siderischen Umlaufes beleuchtet. Doch hat Schia-

parelli seine Darstellung des Merkur, die in Fig. 1 reproducirt ist, nur auf eine Halbkugel, also von der Mitte O aus auf jeder Seite des Aequators bis zu  $90^\circ$  Länge beschränkt, weil die zwischen  $90^\circ$  und  $113.7^\circ$  liegenden Regionen zu schwach beleuchtet sind, als daß man in ihnen mit Sicherheit Flecke wahrnehmen könnte. A und B sind die beiden äußersten Punkte, welche im Mittelpunkt der Planetenscheibe erscheinen können, in deren Zenith also die Sonne tritt; dies geschieht bei A, wenn die Mittelpunktsgleichung ihren größten positiven Werth besitzt (mittlere Anomalie =  $75^\circ 15'$ ), bei B dagegen wenn die Mittelpunktsgleichung den größten negativen Werth hat (mittlere Anomalie =  $284^\circ 45'$ ). Im Laufe eines siderischen Umlaufs legt der Mittelpunkt der beleuchteten Merkurscheibe, von der Sonne aus betrachtet, den Weg zwischen A und B einmal in dem einen und dann im entgegengesetzten Sinn zurück, und zwar dauert die Bewegung von A bis B 51.19 Tage, die von B nach A aber bloß 36.78 Tage.

Die dunkeln Flecke auf dem Merkur erscheinen in Gestalt äußerst leichter Schattenstreifen, deren Erkennung gewöhnlich viele Mühe und die größte Aufmerksamkeit erfordert. Unter den günstigsten Umständen waren diese Schatten bräunlich-roth; immer hoben sie sich nur wenig ab von der allgemeinen Farbe der Planetenscheibe, die gewöhnlich hell rosenfarben, ins Kupferrothe gehend, war.

Eine solche Uebereinstimmung zwischen Umlaufszeit und Rotationszeit, wie sie Schiaparelli beim Merkur erkannt hat und wie wir sie beim Monde der Erde schon längst kennen, ist auch beim äußersten Saturntrabanten ziemlich sicher anzunehmen und bei den Mars- und Jupiters-Monden wahrscheinlich. Man darf wohl annehmen, daß die Ursache dieser Uebereinstimmung überall dieselbe ist, daß sie nämlich nach der scharfsinnigen Theorie des englischen Kosmologen G. H. Darwin in der Reibung der durch den Centraikörper hervorgerufenen Fluthwelle zu suchen ist. Die durch die Anziehung des Mondes (und der Sonne) hervorgerufene Fluthwelle läuft in 24 Stunden zweimal in der Richtung von Ost nach West um die Erde, während die letztere sich in entgegengesetzter Richtung um ihre Achse dreht. Die Welle stößt daher von Osten gegen die Küsten der Festländer und verzögert so die Rotation der Erde. Freilich



ist diese Verzögerung bei der relativ geringen Masse des Wassers, das die Fluthwelle bildet, so unbedeutend, daß sie noch nicht mit völliger Sicherheit hat nachgewiesen werden können. Anders war es auf dem Mond zu der Zeit, als derselbe noch eine theilweise Wasserbedeckung hatte oder gar noch im gluthflüssigen Zustande sich befand. Da die Masse der Erde über 80 mal größer ist als die des Mondes und da auch die der Fluthbewegung entgegenwirkende Schwere auf demselben nur etwa  $\frac{1}{6}$  von derjenigen auf der Erde ist, so mußte die Wirkung der Fluthbewegung auf den Mond ungleich gewaltiger sein als auf der Erde, und sie hat wahrscheinlich im Laufe der Zeit die Rotationsdauer unseres Trabanten soweit verlangsammt, daß sie endlich der Umlaufszeit um die Erde gleich geworden ist.

Eine ähnliche Wirkung, wie hier die Erde auf den Mond, hat wahrscheinlich die Sonne auf den Merkur ausgeübt. Ist einmal die Gleichheit der Umlaufs- und Rotationszeit hergestellt, so findet keine Ebbe- und Fluthbewegung mehr statt, sondern es tritt nur eine dauernde Erhöhung der flüssigen Dede auf der dem Centralkörper zugewandten und auf der entgegengesetzten Seite,  $90^\circ$  davon entfernt aber eine Depression ein.

Erde. — Das im vorigen Jahrg. dieses Jahrb., S. 29, erwähnte Zusammenwirken der vier Sternwarten in Berlin, Potsdam, Prag und Straßburg zur Untersuchung kleiner Bewegungen der Erdachse hat überraschend schnell zu einem Ergebniß geführt.<sup>1)</sup> Nachdem nämlich im ersten Halbjahr 1889 die geographische Breite in Berlin und Potsdam keine sicher erkennbaren Aenderungen gezeigt, trat im dritten Viertel des Jahres erst ein Wachsthum, dann eine Abnahme der Breite ein, die im vierten Vierteljahre sich fortsetzte und, wie es scheint, im Januar 1890 ihr Ende erreicht hat. Bei Berlin und Potsdam ergiebt sich nach der Berechnung des Prof. Albrecht übereinstimmend eine Abnahme der geographischen Breite von  $0.5$  bis  $0.6''$ , welche von den Prager und Straßburger Beobachtungen bestätigt wird. Ist nun auch das Straßburger Ergebniß von weniger Gewicht, so erreicht dagegen an den drei erstgenannten Orten die Unsicherheit der Bestimmung nicht  $0.1''$ , und es ist an der Realität der Erscheinung um so weniger

1) Helmert in den Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2963.

zu zweifeln, als Prag um 20 südlicher liegt als die beiden andern Orte.

Daß die Erdoberfläche keineswegs so unveränderlich fest steht, wie wir im gewöhnlichen Leben uns wohl vorstellen, ist eigentlich längst bekannt. Beruht doch unsere ganze gegenwärtige Theorie der Gebirgsbildung auf der Vorstellung, daß durch die allmähliche Erstaltung der Erdkruste sich dieselbe zusammenzieht, daß seitliche Drücke erzeugt werden, welche Hebungen und Senkungen einzelner Theile hervorrufen. Alle diese Bodenbewegungen gehen ganz allmählich von statten. Unsere heutigen genauen Nivellements aber lassen uns solche Veränderungen erkennen, auch wenn sie nur unbedeutend sind, und es ist zu erwarten, daß die seit einer Reihe von Jahren in Ausführung begriffene internationale Erdmessung uns noch manchen interessanten Aufschluß in dieser Hinsicht geben wird.

Auf eine merkwürdige Bodenbewegung in Frankreich machte in der am 19. September 1888 in Salzburg abgehaltenen Sitzung der Permanenten Commission der internationalen Erdmessung *Vallemand* aufmerksam.<sup>1)</sup> Es läßt nämlich die Vergleichung des neuesten Nivellements mit denen vor einem Vierteljahrhundert von *Bourdelouë* ausgeführten einen von Süd nach Nord an Größe zunehmenden Unterschied erkennen; während derselbe in der Gegend von Marseille ganz unbedeutend ist, erreicht er bei Lille die Größe von ungefähr 80 cm. In Anbetracht seiner Größe und seines systematischen Charakters kann dieser Unterschied nicht wohl durch Messungsfehler hervorgerufen sein, er ist vielmehr, wenigstens zum größten Theil, wahrscheinlich durch das allmähliche Herabsinken des Bodens zu erklären. Um die Natur dieser Senkung festzustellen und zu entscheiden, ob dieselbe periodisch oder fortschreitend ist, soll vom Jahr 1893 an ein neues Präcisions-Nivellement ausgeführt werden, welches von dem letzten durch einen mittleren Zeitraum von 10 Jahren getrennt ist.

Der Mond der Erde. — Auch im vergangenen Jahre ist von verschiedenen Seiten auf angebliche Verände-

1) Verhandlungen der vom 17.—23. Sept. 1888 abgehaltenen Conf. der Permanenten Commission der internat. Gradmessung. Berlin 1889, S. 27 u. Beil. Nr. 2<sup>a</sup>, S. 35.

rungen auf der Mondoberfläche aufmerksam gemacht worden.

Der französische Selenograph Gaudibert hat auf dem Nordwestwalle des Ringgebirges Cassendi einen Krater wahrgenommen, den er für eine Neubildung hält. Nun hat Dr. Herm. Klein seit 1885 wiederholt diese Gegend des Mondes gezeichnet, und derselbe findet, daß seine Zeichnung mit der von Gaudibert so gut übereinstimmt, wie dies bei Mondzeichnungen von winzigem Detail nur höchst selten der Fall ist.<sup>1)</sup> Am Orte des Kraters findet Klein auf seiner Zeichnung einen kleinen Hügel mit einem niedrigen Bergrücken, der den Hauptwall des Cassendi quer durchsetzt und ganz genau den von Gaudibert bezeichneten Trümmer- und Lavamassen entspricht. Einen Krater hat Klein allerdings auf diesem Bergrücken nie gesehen; derselbe ist aber in Gaudiberts Zeichnung so klein angegeben, daß dadurch das bisherige Nichtwahrnehmen hinlänglich erklärt ist. Es ist daher kein Grund vorhanden, den Krater für neu entstanden zu halten.

Ferner glaubte Prof. Thury in Les Plejades bei Genf im Krater Plinius eine Veränderung wahrgenommen zu haben.<sup>2)</sup> Bei 265 facher Vergrößerung bemerkte derselbe nämlich am 13. September 1889, daß die beiden Hügel, die man gewöhnlich in der Mitte des Ringwalles sieht, einer kreideweißen kreisförmigen Scheibe Platz gemacht hatten, in deren Mitte man einen dunkeln Fleck, gleich der Oeffnung eines Schlammvulkanes erblickte. An den folgenden Tagen war der Anblick derselbe, nur daß der Schatten des Walles einen größeren Theil des Innern erfüllte. Ungünstiges Wetter verhinderte regelmäßige weitere Beobachtungen, doch konnte die weiße Scheibe am 3. und 12. October bemerkt werden. Am ersten November aber bot Plinius im Wesentlichen den 1882 von Elger, Gaudibert und Klein beschriebenen Anblick dar: in der Mitte waren zwei sich an den Rändern durchbringende Krater sichtbar. Zur Erklärung dieser Veränderungen nahm Thury an, daß das Innere des Plinius mit Schnee oder Eis erfüllt sei, daß aber heiße Gas- oder Dampfausströmungen aus den beiden centralen Kratern diese

1) Astron. Nachr. Bd. 122, Nr. 2927, S. 405.

2) Dief. Nr. 2926, S. 399; Bd. 123, Nr. 2940, S. 188.

Massen schmelzen und verdampfen. Indessen hat Klein darauf hingewiesen,<sup>1)</sup> daß schon Gruthuysen und Schmidt den Plinius so gezeichnet haben wie ihn Thury beobachtet hat, und daß es sich hier nicht um physische Veränderungen, sondern um regelmäßig in jeder Lunation wiederkehrende optische Veränderungen handelt, wie solche zahlreiche andere Objecte auf der Mondoberfläche in gleichem Grade zeigen.

Ereue Nachbildungen typischer Mondgebirge hat H. Ebert in Erlangen auf folgende Art erhalten:<sup>2)</sup> Auf einer flachen, nur in ihren mittleren Theilen durch darunter geleitete Metalldämpfe erhitzten Metallschale, wurde geschmolzene Wood'sche Metalllegierung (Schmelzpunkt 68°) ausgegossen, die zuerst am Rande erstarrte, während in der Mitte eine Lache flüssigen Magma's übrig blieb. Die Oberfläche wurde durch von unten eingeleitete Luft oder durch Wasserdämpfe in Bewegung versetzt. Dabei brandete das flüssige Metall fortwährend gegen die bereits erstarrten Partien, floß zum Theil über, erstarrte und warf so einen Wall rings um die Lache auf, den es, hier abschmelzend, dort wieder ansetzend, kreisförmig gestaltete. Die innere Abdachung des Walles erhielt einen Böschungswinkel von 30 bis 45°, die äußere, auf der das übergetretene Material herausfloß, nur einen solchen von 3 bis 4°. Durch den Materialverlust vertiefte sich allmählich die tellerförmige Innenfläche; die Bildung eines centralen Regelberges entspricht den letzten Aeufferungen der treibenden Kraft. Ist der Bildungsproceß intermittirend, so entstehen ringsförmig umschlossene Vertiefungen mit mehreren Parallelwällen oder Terrassen.

Die Aehnlichkeit der Formen legt den Gedanken eines ähnlichen Bildungsprocesses der Mondgebirge nahe. „In der That hält es nicht schwer, auch die so überaus einfachen und natürlichen Bedingungen für die Bildung der genannten künstlichen Formen, nämlich eine Fläche erstarrenden Magma's, welche durch irgend welche Proceße bis zum Festwerden in wallender Bewegung erhalten wird, bei einem allmählich aus dem Feuerfluß erstarrenden Körper wie dem Monde, vorauszusetzen; will man das Vorhandensein sich frei machender Gasmassen im vorliegenden

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2942, S. 222.

2) Dies. Bd. 122 Nr. 2919, S. 263.

Falle nicht zugeben, so könnte man an die wechselnde Subwirkung der Ebbe und Fluth erzeugenden Erdanziehung als bewegende Ursache denken, der wir gewiß eine hervorragende Rolle bei der Ausgestaltung des Mondes zuweisen müssen in jener Zeit, als unser Erabant seine rotatorische Bewegung noch nicht ganz seiner translatorischen angepaßt hatte.“

Die Durchlesung der Mittheilung von Ebert hat dem Director des meteorologischen Observatoriums in Taschkent, Fr. Schwarz, an eine von ihm schon vor 16 Jahren entmidelte Theorie der Ausbildung der Mondoberfläche erinnert, deren Grünbezüge folgende sind.<sup>1)</sup>

Als Ursache für die Entstehung der Unebenheiten der Mondoberfläche betrachtet Schwarz die bedeutenden Schwankungen, denen die Bodentemperatur auf dem Monde im Laufe eines Mondtages unterworfen ist. Schon bei uns kann sich in Wüstengegenden der Boden am Tage unter der directen Einwirkung der Sonnenstrahlen bis zu  $75^{\circ}$  und darüber erwärmen, während er in der Nacht bis unter den Gefrierpunkt erkaltet, so daß die tägliche Schwankung gegen  $80^{\circ}$  beträgt. Und doch wird auf der Erde der größte Theil der Wärmestrahlen von der Atmosphäre absorbiert, und von den am Boden anlangenden wird wieder ein Theil zur Verdunstung des Wassers verwendet; dieselben Ursachen aber, die am Tage die Erwärmung des Bodens vermindern, hemmen dagegen nachts die Ausstrahlung der Wärme und die Erkaltung des Bodens. Auf dem Monde fehlen dieselben, die Sonnenstrahlen gelangen ungeschwächt zur Oberfläche und bei Abwesenheit von Wasser und Pflanzenwuchs findet hier keine Verdunstung statt, die Sonnenstrahlen werden daher fast alle zur Erwärmung des Bodens verwendet. Dazu kommt noch, daß der Mondtag 29.5 mal so lange dauert als unser irdischer Tag. Es läßt sich daher erwarten, daß die Bodentemperaturen auf dem Monde am Tage vielmal größer sein werden und sich bis zu einer viel bedeutenderen Tiefe erstrecken als auf der Erde, wo wegen der kurzen Dauer des Tages die Erwärmung des Bodens nur eine ganz oberflächliche ist. Dieselben Ursachen aber, welche am Tage eine excessive Temperaturerhöhung bewirken, bedingen während der darauf folgenden

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2948, S. 311.

Nacht eine ebenso excessive Abkühlung. Schwarz glaubt sich daher zu der Annahme berechtigt, daß die Tagesamplitude der Bodentemperatur des Mondes für in der Nähe des Aequators liegende Punkte bis zu  $5000^{\circ}$  C und darüber steigen kann. „Bewohnern eines gemäßigten Klimas mag eine derartige Annahme gewagt erscheinen; wer aber“, so schreibt Schwarz, „wie ich, Gelegenheit gehabt hat, die Wirkung der directen Sonnenstrahlen in heißen Klimaten auf Meereshöhen bis zu 15000 Fuß und in heißen Sandwüsten zu beobachten, wo man sich an der Sonne ohne Feuer Thee kochen und an den der Sonne ausgelegten Instrumenten die Finger verbrennen kann, der weiß, was man unter günstigen Umständen von der Wirkung der Sonnenstrahlen erwarten kann“.

Um sich nun die Wirkungen dieses Wechsels der Bodentemperaturen auf dem Monde im Verlaufe eines jeden Mondtages zu verdeutlichen, wollen wir uns in Gedanken in die Zeit zurückversetzen, als der Mond infolge allmählicher Abkühlung bereits von einer dünnen festen Kruste umgeben war, uns dabei zugleich daran erinnernd, daß in der Gleichgewichtslage die Dichte der einen Himmelskörper zusammensetzenden Masse von der Oberfläche nach dem Centrum hin zunimmt. „Infolge der bedeutenden Abkühlung der bereits erstarrten Mondkruste während der 15 tägigen Mondnacht mußte sich das Volumen derselben vermindern, wodurch ihr specifisches Gewicht vermehrt wurde. Sie wurde infolge dessen specifisch schwerer als die zunächst unter ihr liegenden noch flüssigen Massen, und letztere mußten infolge des dadurch verursachten größeren Druckes nach oben durchbrechen und sich rings um die Durchbruchstellen auf der bereits erstarrten Mondoberfläche ausbreiten, solange bis das Gleichgewicht wieder hergestellt war. Während des darauf folgenden Mondtages dehnte sich die vorher contrahirte Mondrinde infolge der excessiven Temperaturerhöhung wieder aus, wurde infolge dessen wieder specifisch leichter als die darunter liegenden flüssigen Massen, und die vorher an die Oberfläche emporgetriebenen zähflüssigen Massen flossen infolge des verminderten Druckes wieder durch die Durchbruchstellen unter die feste Rinde zurück, wobei nur die inzwischen erstarrten Ränder der ausgetretenen Massen auf der Oberfläche als kreisrunde Wälle zurückblieben.“ Derselbe Vorgang wiederholte sich an denselben

Stellen im Verlauf jedes Mondtages, bis endlich die infolge fortschreitender Abkühlung immer zäher und zäher werdenden Massen die Durchbruchstellen verstopften und neue Ausgänge geschaffen werden mußten. Damit finden die Ringgebirge, ihre terrassenförmige Gestalt, sowie die im Innern derselben vorkommenden einzelnen Bergkegel ihre Erklärung.

Die Kissen und Lichtstreifen betrachtet Schwarz als durch den Austritt flüssiger Massen durch Spalten entstanden.

Da die angegebenen Vorgänge sich millionenmale wiederholten, ehe die zu große Dike der Erstarrungsruste sie unmöglich machte, so ist die große Menge der Ringgebirge begreiflich, und ebenso erklärt sich die große Regelmäßigkeit der Formen derselben aus dem Umstande, daß die Veränderungen der Bodentemperaturen allmählich, nicht plötzlich erfolgten.

Wahrnehmung des Erdschattens außerhalb des Mondes. — Eine merkwürdige Wahrnehmung hat Dr. Herm. S. Klein in Köln bei der partiellen Mondfinsterniß am Abend des 3. August 1887 gemacht,<sup>1)</sup> die er an einem 6 füssigen Refractor bei 30 facher Vergrößerung beobachtete. Als nämlich zu Anfang der Verfinsternung der Mond aus den Dünsten trat und der Schatten schon merklich in die Scheibe vorgerückt war, sah er zu seinem großen Erstaunen die Schattengrenze auch außerhalb der Mondscheibe als bleigraue Wand, ähnlich einer Wolke, mit ganz scharfen Umrissen. Diese Grenze war im Fernrohr so scharf, daß Klein ihre Zenithdistanz 1—2' genau hätte messen können. Auch Kleins Mitbeobachter Tappen bestätigte diese Wahrnehmung, die übrigens nur von 8 Uhr 15—30 Min., später nicht mehr gemacht wurde.

Ganz die gleiche Erscheinung hat auch bei derselben Finsterniß Dr. v. Konkoly in D'Ghalla gemacht, und ebenso hat auch E. Stuyvaert auf der Sternwarte zu Brüssel während der partiellen Mondfinsterniß am 17. Januar 1889 bemerkt,<sup>2)</sup> daß ein Segment des Erdschattens sich außerhalb der Mondscheibe auf dem Himmelsgrunde zeigte. „Gegen Ende der Finsterniß, so berichtet Lepsterer“, zog eine überaus merkwürdige Erscheinung meine Aufmerksamkeit aufs lebhafteste an: der Erd-

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2904, S. 373.

2) Dies. Nr. 2889, S. 137.

Schatten schien sich außerhalb der Mondscheibe fortzusetzen. Der Mond glänzte lebhaft orangegelb und projecirte sich im Gesichtsfeld des Fernrohrs auf dem blauen Himmelsgrunde. Das Gesichtsfeld erschien auf der Seite des noch beschatteten Mondes von bläulichem Grau oder schiefersfarbig, während es an der andern Seite die schöne blaue Farbe zeigte. Man unterschied die Grenze der beiden farbigen Partien, obgleich dieselbe etwas unbestimmt war, und zwar ungefähr in der Verlängerung des Schattenrandes auf der Mondscheibe. Brachte man den Mond aus dem Gesichtskreise, so konnte man die Krümmung dieser Grenze beiderseits vom Monde verfolgen. Der Schatten der Erde war sichtbar außerhalb der Mondscheibe, das war der Eindruck, den diese befremdliche Erscheinung auf mich machte. Es wurde stark nebelig und der Mond nahm eine mehr rothe Färbung an in dem Maße als er sich dem Horizonte näherte. Die beiden bläulichen Färbungen wurden mehr grau, aber man konnte ihre Grenze noch unterscheiden. Mit Bezug auf den Mond hatte sie sich indessen verschoben und tangirte vor dem Verschwinden den Mondrand da, wo die letzte Berührung des Schattens war.“

Klein dachte zur Erklärung der Erscheinung an das von *Mairan* als „Gegendämmerung“ bezeichnete Segment des Erbschattens in unserer Atmosphäre, das aber nach *Stuyvaerts* Ueberzeugung nicht die scharfe Begrenzung haben könnte, die beobachtet worden ist. Nach seiner Ansicht ist in den erwähnten Fällen der Erbschatten auf etwas Körperliches im Raume außerhalb unserer Atmosphäre und sehr nahe beim Monde gefallen und dadurch sichtbar geworden. Dem gegenüber ist freilich auch wieder die Richtigkeit der *Klein'schen* Bemerkung zuzugeben, daß die Anwesenheit von Materie, und sei sie auch noch so fein vertheilt, in der Nähe des Mondes noch nicht auf andere Weise dargethan sei. Klein versichert, daß es ihm bei seinen zahlreichen, beinahe über ein Viertel-Jahrhundert sich erstreckenden zahlreichen Monduntersuchungen niemals gelungen ist, am Mondrande irgend etwas wahrzunehmen, was auf atmosphärische Umhüllung oder Dunst- und Dampfansammlung gedeutet werden könnte.

Da man diese merkwürdige Erscheinung früher nie bemerkt zu haben scheint, so ist es von hohem Interesse zu erfahren, daß



sie auch bei der Mondfinsterniß am 12. Juli 1889 beobachtet worden ist. Manche Beobachter haben allerdings trotz sorgfältigen Suchens die Fortsetzung der Erdschattengrenze über die Mondscheibe hinaus nicht mit Sicherheit oder überhaupt gar nicht wahrnehmen können, aber der Turiner Astronom Porro, der der Nähe des Col de Sestrières in 2070 m Meereshöhe mit einem Dollond'schen Fernrohr von 10 cm Oeffnung und 1.27 m Brennweite mit 56 facher Vergrößerung beobachtete, konnte mit der größten Leichtigkeit erkennen, daß der Hintergrund des Himmels im Innern des Kreises, der die Schattengrenze bildete, dunkler war, als außen, und es ließ sich diese Grenze mit Bestimmtheit bis auf beträchtliche Entfernung vom Mondrande verfolgen. Die gleiche Wahrnehmung machten auch die Gattin Porro's und der Mechaniker Collo, deren Urtheil um so unbefangener war, als sie den besonderen Zweck der Beobachtung nicht kannten.<sup>1)</sup>

Merkwürdigerweise gelang es aber Porro nicht, auch unmittelbar nach dem Ende der Finsterniß die Schattengrenze in der Nähe des Mondes zu erkennen, während man doch hätte erwarten sollen, daß dieselbe die Mondscheibe im Punkte des letzten Contactes berühren würde. Diese Thatsache, welche Porro sicher festgestellt zu haben glaubt, spricht gegen das Vorhandensein einer lichtreflectirenden Materie in der Umgebung des Mondes, steht aber andererseits im Widerspruch mit der vorstehend erwähnten Beobachtung von Stuyvaert.

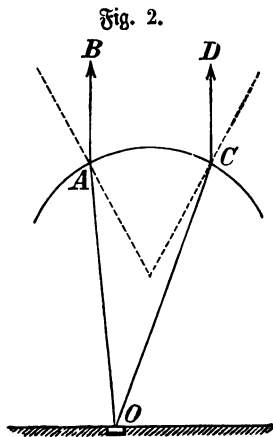
Mars. — Die räthselhafte, von Schiaparelli und Anderen vielfach beobachtete Verdoppelung der auf dem Mars auftretenden sogenannten „Canäle“ hat Ferd. Meißel, Director der gewerblichen Zeichenschule in Halle a. d. S., auf optischem Wege zu erklären und auf die Entstehung eines doppelten Bildes zurückzuführen versucht.<sup>2)</sup> Da der Mars den spectroscopischen Beobachtungen zufolge eine an Wasserdampf reiche Atmosphäre besitzt, so nimmt Meißel an, daß sich an seiner Oberfläche Wasser im tropfbarflüssigen Zustand befindet, er denkt sich also die sogenannten „Meere“ als wirkliche Wasseransammlungen, die „Canäle“ als mit Wasser erfüllte Rinnen &c. An der Oberfläche

1) Astron. Nachr. Bd. 122, Nr. 2919, S. 265.

2) Astron. Nachr. Bd. 121, Nr. 2904, S. 371.

dieser mächtigen Wasserläufe muß aber eine ganz außerordentlich starke Verdunstung eintreten; zwar beträgt die Intensität der Sonnenstrahlung auf dem Mars nur etwa  $\frac{2}{5}$  von derjenigen auf der Erde, dafür ist aber die Masse dieses Planeten nur etwa  $\frac{1}{5}$  von der der Erde, Schwere und Luftdruck sind also dort weit kleiner als bei uns und die Verdampfung des Wassers muß daher rascher von statten gehen trotz der dortigen niederen Temperatur. Indem die von der Oberfläche eines Canales aufsteigende Masse durchsichtigen Wasserdampfes sich langsam ausbreitet, wird sie nach Meißel's Ansicht die Gestalt eines halben Cylinders annehmen, dessen Achse ungefähr mit der Mittellinie des Canales zusammenfällt. „Tritt nun, durch irgend welche

Vorgänge in der Atmosphäre veranlaßt, eine Ueberhöhung dieses halben Cylinders ein, ereignet es sich also, genauer ausgedrückt, daß der Krümmungshalbmesser des Cylinderquerschnitts im Scheitel kleiner als die Höhe des Scheitels über der Wasserfläche ist, so ist die Bedingung für die Entstehung einer Verdoppelung gegeben.“ Es können nämlich, wie Fig. 2 zeigt, „die vom Objekt O — dem Canalquerschnitt — ausgehenden Strahlen auf den verschiedenen Wegen OAB und OCD durch Brechung in das Fernrohr des irdischen Beobachters gelangen. Der Abstand beider Bilder, sowie ihre



Lage gegen das Objekt hängt außer von dem Brechungsvermögen des Dampfes, demjenigen der denselben umgebenden Luft, dem Krümmungsradius der Grenzfläche und ihrer Höhe über der Marsoberfläche, auch von der seitlichen Verschiebung des Scheitels der Grenzfläche gegen das Objekt ab, so daß sich daraus die verschiedenen Lagen der doppelten Linien gegen die nicht verdoppelte Fortsetzung desselben Canales erklären. Ueberschreitet die Verschiebung ein gewisses Maß, so kann überhaupt nur noch ein Strahl die Richtung nach der Erde einschlagen, und die Verdoppelung verschwindet. Wird durch starke Bewegung innerhalb der At-

mosphäre die Dampfmenge noch weiter von der Mittellinie des Canals entfernt, so kann es vorkommen, daß sämtliche Strahlen, welche, von O ausgehend, ungefähr die Richtung nach der Erde besitzen, unter so spitzen Winkel die Grenzfläche treffen, daß sie an dieser total reflectirt werden. In diesem Falle verschwindet die Linie vollständig, was Professor Schiaparelli ebenfalls beobachtet hat."

„Liegt die Scheitellinie der Grenzfläche genau über der Achse des Canales in der Richtung nach der Erde, so müßten eigentlich, da dann ein Strahl ungebrochen die brechende Fläche durchsetzt, drei Bilder entstehen, die indessen wahrscheinlich zu einem breiteren, verschwommenen Bilde sich vereinigen. Ueberhaupt dürfte diese exact geometrische Bedingung in Wirklichkeit kaum jemals erfüllt sein".

Wegen des allmählichen Ueberganges des Wasserdampfes in die umgebende Atmosphäre wird natürlich der Weg der Lichtstrahlen nicht eine gebrochene Gerade sein, wie die Figur es darstellt, sondern eine krumme Linie; am Wesen der Sache wird dadurch nichts geändert.

Als Umstände, welche für eine rein optische Entstehung der Verdoppelung der Marscanäle sprechen, führt Meisel an, daß nach Schiaparelli „die Farbe beider Streifen nach Art und Intensität immer die gleiche ist, von einer zur anderen Verdoppelung jedoch erheblich wechseln kann, daß ferner, wenn ein doppelter Canal durch einen anderen in zwei Abtheilungen zerlegt wird, und einer der Streifen breiter und heller auf der einen Seite des Schnittpunktes als auf der andern ist, es auch der andere ist; weiter, daß das Aussehen einer Verdoppelung mit der Zeit wechseln kann, daß die Verdoppelung in verhältnißmäßig kurzer Zeit und in schnellem Wechsel stattfindet, und daß die beiden Canäle sich oft aus einer Nebelmasse gleichzeitig loszulösen scheinen“, weshalb auch Schiaparelli diesen nebelhaften Zustand für eine hauptsächliche Erscheinung bei Bildung der Verdoppelungen erklärt.

Daß nur die Canäle, nicht auch die Ränder der Inseln und Continente verdoppelt erscheinen, führt Meisel darauf zurück, daß die gewaltigen Dampfmassen, welche über den Meeren des Mars aufsteigen, wahrscheinlich nahezu horizontale Oberflächen besitzen und daß auch bei ihrem allmählichen Herabsinken über

dem Rande scharfe Krümmungen der Oberfläche nicht vorhanden sind.

Dr. Scheiner in Potsdam hat gegen diese Erklärung der Verdoppelungen das Bedenken erhoben,<sup>1)</sup> daß der Wasserdampf zwar ein stärkeres Brechungsvermögen besitzt als unsere Luft, daß aber auch seine specifische Dichte nahe in demselben Verhältniß geringer ist, so daß bei gleichem Drucke das Brechungsvermögen von mit Wasserdampf gesättigter und von trockener Luft sehr nahe dasselbe ist, weshalb man auch bei Berechnung der Refraction den Feuchtigkeitsgehalt der Luft unberücksichtigt läßt. Je geringer Druck und Temperatur, desto geringer ist auch der Unterschied im Brechungsvermögen; so aber ist es wohl auf dem Mars, und daher ist ein solcher Unterschied der Brechungsvermögen, wie Weisell annimmt, nicht denkbar, wenn man nicht die Marsatmosphäre sich aus ganz anderen Gasen zusammenge setzt denkt als die unsrige, aus Gasen, deren Brechungsvermögen sehr viel geringer ist als das des Sauerstoffs und Stickstoffs. Zu einer solchen Annahme bieten aber die Ergebnisse der spectroscopischen Untersuchung des Marslichtes keinerlei Berechtigung.

Planetoiden sind im Jahre 1889 sechs entdeckt worden, nämlich

- (282) Eklorinde am 28. Januar von Charlois in Nizza,  
12·5. Größe,  
(283) am 8. Februar von Charlois in Nizza, 13·0. Größe,  
(284) am 29. Mai von Charlois in Nizza, 12·0. Größe,  
(285) am 3. August von Charlois in Nizza, 13·5. Größe,  
(286) am 3. August von Palisa in Wien, 13·0. Größe,  
(287) Nephthys<sup>2)</sup> am 25. August von E. S. F. Peters  
in Clinton, 10·0. Größe.

Sie sind alle ausreichend lange für eine (vorläufige) Bahnberechnung beobachtet worden. Nachstehend folgen die Werthe für die Länge des aufsteigenden Knotens  $\Omega$ , die Neigung  $i$  der Bahn, die Excentricität  $e$ , die große Halbachse  $a$  der Bahn

1) Astron. Nachr. Bd. 122, Nr. 2918, S. 251.

2) Griechische Form von Neb-ta, dem ägyptischen Namen des Planeten Venus, auf die verhältnißmäßig große Helligkeit dieses Planetoiden deutend.

(diejenige der Erde als Einheit angenommen) und die Umlaufzeit  $u$  (in Jahren):

	$\Omega$		$i$		$e$		$a$		$u$	Berechner
(282) . .	144° 42'	. .	8° 47'	. .	0·078	. .	2·33	. .	3·56	Verberich
(283) . .	305 50	. .	8 6	. .	0·161	. .	3·05	. .	5·33	Verberich
(284) . .	234 2	. .	8 0	. .	0·199	. .	2·29	. .	3·46	Charlois
(285) . .	312 1	. .	17 17	. .	0·207	. .	3·06	. .	5·35	Charlois
(286) . .	149 32	. .	8 17	. .	0·058	. .	3·20	. .	5·72	Sadenberg
(287) . .	140 59	. .	8 42	. .	0·081	. .	2·35	. .	3·60	Verberich

Der Planetoid (284) kann sich der Erde bis auf 0·82 Erdbahnhälfte nähern.

Unter den bis Anfang 1889 entdeckten Planetoiden befinden sich 17, welche nur in einer einzigen Opposition beobachtet worden sind, darunter 9, bei denen seit der Entdeckung 10 oder mehr Oppositionen stattgefunden haben, nämlich (149) Medusa, (163) Erigone, (188) Menippe; (99) Dile, (132) Aethra, (155) Schlla, (156) Xanthippe, (157) Dejanira, (175) Andromache.<sup>1)</sup>

Im 11. Jahrg. dieses Jahrbuches, S. 322 ist des Vorschlages von Galle gedacht worden, die Beobachtungen der kleinen Planeten, welche zur Zeit ihrer Opposition der Erde nahe kommen, zur Ermittlung der Sonnenparallaxe zu benutzen. Gegenwärtig wird für diese wichtige Größe in der Regel der von Newcomb aus den neueren Meridian- und Oppositionsbeobachtungen des Mars, aus den Beobachtungen der früheren Venusdurchgänge, der parallaxischen Ungleichheit der Mondbewegung, der Mondgleichung der Erde und Foucault's Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit abgeleitete Werth von 8·848'' angenommen. Durch correspondirende Distanzmessungen eines der Erde nahen kleinen Planeten zur Zeit seiner Opposition läßt sich nun eine Correction für diesen Parallaxenwerth finden. Zu dem Ende müssen an zwei Orten die möglichst nahe demselben Meridian liegen, von denen sich aber der eine auf der Nord-, der andere auf der Südhalbkugel der Erde befindet, die Abstände des Planetoiden von benachbarten Fixsternen gemessen werden, und zwar hat man zur

1) Eine Zusammenstellung der auf die kleinen Planeten bezüglichen Beobachtungsergebnisse giebt Paul Lehmann in der Vierteljahrsschr. der Astron. Ges. 25. Jahrg. Heft 1, S. 68.

Elimination der Instrumentfehler je einen nördlich dem Planetoiden vorausgehenden und einen südlich ihm folgenden Stern (oder umgekehrt) in Betracht zu ziehen. Galle hat damals (1873) dieses Verfahren auf den Planetoiden Flora angewandt, der an 9 nördlichen und 3 südlichen Sternwarten beobachtet wurde und als Werth für die Sonnenparallaxe  $8.879''$  gefunden. Seitdem ist das Verfahren auch bei verschiedenen anderen Planetoiden angewandt worden, und namentlich hat Gill, der Director der Sternwarte der Capstadt, sich in dieser Beziehung sehr thätig bewiesen. Auf seine Anregung ist auch im October 1888 durch die Sternwarten Capstadt, Newhaven und Leipzig eine Parallaxenbestimmung an dem Planetoiden Iris ausgeführt worden. Im Jahre 1889 aber boten die Oppositionen der Victoria (16. Juli) und Sappho (8. October) Gelegenheit, diese beiden Planetoiden zum Zwecke der Parallaxenbestimmung zu beobachten, und Gill hatte für diese Beobachtungen ein genaues Programm entworfen und sich die Mitwirkung verschiedener Sternwarten gesichert. Die Victoria, welche zur Zeit der Opposition von der Größe 8.1 war, sollte in den Monaten Juni, Juli und August beobachtet und es sollten ihre Abstände von 37 Sternpaaren mit dem Heliometer gemessen werden. Für Sappho (Größe 9.2), die im September und October beobachtet werden sollte, waren 38 Sternpaare in Aussicht genommen. Die Beobachtungen der Victoria am Cap wurden von vorzüglichem Wetter begünstigt und es wurden an dem ausgezeichneten siebenzölligen Repsold'schen Heliometer der dortigen Sternwarte von Gill und dem Berliner Akademiker Auwers eine sehr stattliche Reihe von Messungen erhalten. Correspondirende Heliometerbeobachtungen wurden von den Sternwarten zu Leipzig, Bamberg, Newhaven und Göttingen ausgeführt. Gill legte übrigens auch ein Hauptgewicht auf möglichst sorgfältige Bestimmung der Sternörter durch Meridianbeobachtungen, und es hatten diese Aufgabe eine Reihe von Sternwarten übernommen, darunter die mit ausgezeichneten Meridianinstrumenten ausgestatteten von Pulkowa, Berlin, Paris, Washington, Greenwich. Diese correspondirenden Meridianbeobachtungen der beiden Planetoiden für sich können schon einen guten Näherungswerth für die Sonnenparallaxe liefern. Endlich ist auch die Hilfe der astronomischen Photographie in ausgedehntem Maße



einer Anzahl Streifen besteht, die nur wenig gegen den Aequator geneigt sind. Jeder einzelne Streifen ist im Allgemeinen bei B dunkler als bei C, und erhebt sich dort über die allgemeine Grenze des Aequatorstreifens 3 III, so daß dort eine Hervorragung oder ein dunkler Flecken vorhanden zu sein scheint. Neben diesen Stellen B, gegenüber den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Streifen, gewahrt man am Rande der Zone 3 II verwaschene lichte Flächen A von abgerundeter Form, die sich nur durch ihre Helligkeiten auszeichnen, aber nicht die weiße Farbe der eigentlichen weißen Aequatorflecke zeigen, die übrigens schärfer begrenzt sind. Die nördlichen Enden der Streifenstücke bewirken das gezähnte Aussehen des Nordrandes 3 III; hier finden sich vorzugsweise die glänzenden weißen Flecke D. Unter günstigen Umständen schienen die Zwischenräume zwischen den Streifenstücken gleichsam aus einer Reihe von Perlen zusammenge setzt, wie dies in der Figur links dargestellt ist.

Dieser so regelmäßig auftretenden Bildung scheint ein allgemeines Gesetz zu Grunde zu liegen: die Wolkengebilde auf dem Jupiter, seien sie nun vulkanischen oder meteorologischen Ursprungs, haben anscheinend das Streben, sich ungefähr in Richtung eines Parallelkreises auszubreiten.

Ch. André in Lyon hat auf gewisse anomale Erscheinungen aufmerksam gemacht, welche sich bei der Beobachtung der Jupitersmonde durch die Jupiterscheibe zeigen. <sup>1)</sup>

Bei Beobachtung der drei ersten Monde mit dem Brunnerschen Aequatorial (von 17 cm Oeffnung) der Lyoner Sternwarte war es André nicht möglich die Momente der Randberührung festzustellen, weil sich in der Nähe des Berührungspunktes ein leuchtendes Band oder eine Lichtbrücke zwischen dem Monde und der Planetenscheibe bildete. Die Unsicherheit in der Bestimmung des Contactmomentes betrug mehr als eine Minute und erreichte manchmal die Größe von 1 Min. 30 Sec. Dieselbe Erscheinung beobachtete Marchand mit dem Fernrohr von Viette (12 cm Oeffnung); die Unsicherheit ergab sich hier noch größer.

Die Erscheinung ist eine Folge der Beugung des Lichtes in den optischen Instrumenten und es ist André gelungen,

1) Comptes rendus T. CVII, p. 216, 615; T. CIX, p. 465, 767.



dieselbe auf verschiedener Art künstlich hervorzurufen. Er ließ in eine Bronzeplatte eine kreisrunde Oeffnung von 4 cm Durchmesser und an deren Umfang zwei Gruppen von vier kleineren Kreisen von 0.4 und 0.8 mm Durchmesser einschneiden, welche letztere sich zu je zweien diametral gegenüberstanden und deren Ränder vom Rande der großen Oeffnung um 1, 0.5, 0.3 und 0.1 mm entfernt waren. Die Platte wurde in einem dunkeln Zimmer vor eine matte, durch Hydroorgengaslicht erleuchtete Glasscheibe gestellt und aus einer Entfernung von 120 m durch ein Fernrohr von 12 cm Oeffnung beobachtet. Die große Oeffnung erschien dabei wie ein künstlicher Planet von  $1'15''$  scheinbarem Durchmesser mit 2 Gruppen von Monden von 6.5 und  $13''$  Durchmesser in 1.5, 0.8, 0.5 und  $0.15''$  Winkelabstand vom Planetenrande. Diese Abstände entsprechen für den ersten Jupitersmond den Zeiten von 4 Min. 9 Sec., 2 Min. 13 Sec., 1 Min. 23 Sec. und 25 Sec. vor (oder nach) der Berührung. Wenn nun die Helligkeit der Scheibe bis ungefähr zur Helligkeit des Jupiter erniedrigt wurde, so begann das Lichtband bei  $0.8''$  aufzutreten und war sehr deutlich beim Abstand von  $0.5''$ . Wurde die Helligkeit des künstlichen Planeten auf etwa  $\frac{1}{6}$  der Helligkeit des Jupiter reducirt, so trat das helle Band noch beim Abstand von  $0.15''$  auf.

André beleuchtete ferner zwei Mabafterkugeln, eine feststehende von 4 cm Durchmesser und eine bewegliche von 3 mm Durchmesser durch Drummond'sches und durch elektrisches Licht. Bei beiden Beleuchtungen, aber viel stärker bei der zweiten, zeigt sich, sowie der Abstand unter  $0.5$  mm herabging, ein Lichtband, dessen Dimensionen und Helligkeit mit abnehmendem Winkelabstand beider Kugeln zunahm. Auch zwei Scheiben von gleichen Dimensionen wie die Kugeln und bei denselben Beleuchtungen wie diese betrachtet, zeigten das Lichtband sogar noch deutlicher als die Kugeln.

Endlich ist diese Erscheinung auch photographisch studirt worden, und es ergab sich, daß Intensität und Winkeldimensionen des Lichtbandes zunahmten mit der Dauer der Exposition und mit Verkleinerung der Oeffnung des photographischen Objectives unter sonst gleichen Umständen.

André ist es ferner gelungen, diese störende Erscheinung zu beseitigen, und zwar am besten durch Anbringung eines engen

Drahtgitters, aus Drähten von 0.1 mm Dide und 0.2 mm Abstand, vor dem Objectiv. Durch ein solches Gitter gingen nur  $\frac{2}{3}$  des Lichtes, wodurch das helle Band bis auf die letzte Spur verschwand.

Die beiden schon genannten Beobachter, André und Marchand, so wie Le Cadet an Gautier's Aequatorial von 35 cm Oeffnung haben noch weiter folgende Erscheinungen constatirt.

Die Momente der Berührung beim Eintritt werden zu früh, die beim Austritt zu spät notirt bei dem schwächeren Instrumente. Bei den in Rede stehenden Teleskopen erreicht der Unterschied im Mittel  $2\frac{1}{2}$  Minute.

Beim Eintritt bleibt nach der Berührung der Theil der Mondscheibe, der hinter dem Rande des Planeten verschwinden sollte, noch an dem Rande sichtbar fast mit derselben Helligkeit wie das außerhalb der Planetenscheibe stehende Stück, so daß der Mond vollständig erscheint, gerade als stünde er vor dieser Stelle des Planeten und wäre etwas heller als dieser. Diese Sichtbarkeit dauert mit den Lyoner Instrumenten über 4 Minuten, sie wird öfters durch Undulationen der Bilder unterbrochen, ist aber nicht bloß auf die Zeit beschränkt, während der Mond über den Rand der Planeten hervorragt.

Auch beim Austritt wird dieselbe Erscheinung beobachtet; die Beobachtung ist aber hier schwieriger und die Erscheinung von kürzerer Dauer.

Die Sichtbarkeit der Jupitersmonde am Rand der Planetenscheibe ist schon 1878 von Todd und Ringwood in Adelaide mit einem Objectiv von 20 cm Oeffnung beobachtet worden; ferner 1879 von Pidd mit einem Objectiv von 21 cm und 1885 von Maunder in Greenwich mit einem Objectiv von 17 cm. Als eine Erscheinung gleicher Art ist es wohl zu betrachten, wenn Lebbutt angiebt, daß bei der Bedeckung des Sternes 6. Größe 47 in der Waage durch den Jupiter, am 10. Juni 1888, der Stern länger als 3 Minuten beim Eintritt und nahezu 2 Minuten beim Austritt „durch die Scheibe des Jupiter hindurch“ sichtbar gewesen sei.

Auch für diese Erscheinung sucht André die Ursache in der Diffraction in den Instrumenten.

Saturn. — Messungen mit dem Heliometer der Sternwarte der Yale-Universität in Newhaven, Connecticut, welche

Asaph Hall während der Opposition des Saturn in den Jahren 1885/86 und 1886/87 ausgeführt hat, haben für den Halbmesser der Bahn des sechsten Mondes, Titan, den Werth von

$$176.570'' \pm 0.0243''$$

ergeben, woraus für die Masse des Saturn

$$1/3500.5 \pm 1.44$$

der Sonnenmasse folgt.<sup>1)</sup>

Terby hat auf einen hellen weißen Fleck auf dem Saturnringe aufmerksam gemacht,<sup>2)</sup> den er zuerst am 6. März 1889 dicht neben dem scharfbegrenzten Schatten wahrgenommen hat, den der Saturn auf den Ring wirft. Er glaubt denselben nur mit den weißen glänzenden Flecken vergleichen zu können, die man auf dem Jupiter erblickt. Ebenfalls weiß und glänzend erschien der Fleck am 12. März, und die Cassinische Theilung des Ringes, welche ihn durchschnitt, hatte ein um so dunkleres Aussehen. Später ist der Fleck von Terby und anderen Astronomen wiederholt gesehen worden, andere dagegen, wie Schiaparelli in Mailand, Herm. Struve in Pulkowa, Knorre und Knopf in Berlin haben Nichts einem solchen Fleck Aehnliches gesehen. Wahrscheinlich ist der Terbysche Fleck nur eine Contrastererscheinung; im andern Falle müßte er ja auch an der Rotation des Ringsystems theilnehmen, wofür keine Beobachtung spricht.

Im vorigen Jahrg. dieses Jahrb., S. 48, ist erwähnt worden, daß Lockyer im Spectrum des Saturnringes helle Linien entdeckt zu haben glaubte, deren Existenz auf eigenes Leuchten dieses Ringsystems deuten würde. Beobachtungen, welche James E. Keeler in verschiedenen schönen Nächten des April und Mai vorigen Jahres mit drei verschiedenen Spectroskopen an dem 36 zölligen Refractor der Lick-Sternwarte angestellt hat, haben aber trotz sorgfältigen Suchens keine solchen Linien erkennen lassen, es waren überhaupt keine anderen Linien außer denen des Sonnenspectrums sichtbar.<sup>3)</sup> Von der starken Absorptionsbande, deren Wellenlänge  $618 \mu$  beträgt und welche im Spectrum des Planeten so deutlich auftritt, war keine Spur zu entdecken, ob-

1) Transactions of the Astronomical Observatory of Yale University, Vol. I, part II; Nature XLI, p. 429.

2) Astron. Nachr. Bd. 122, Nr. 2887, S. 110.

3) Astron. Nachr. Bd. 122, Nr. 2927, S. 401.

gleich alle stärkeren Fraunhofer'schen Linien und auch manche schwächere leicht sichtbar waren. Das Spectrum des dunkeln Ringes schien nicht wesentlich von dem der äußeren Ringe abzuweichen, obwohl es so schwach war, daß sich keine Linien erkennen ließen. Ueber die G-Linie (Wellenlänge  $431 \mu\mu$ ) hinaus eignet sich der Refractor der Sid-Sternwarte wegen der optischen Beschaffenheit seines Oculars weniger zu solchen Beobachtungen. Der Brennpunkt der H-Linie fällt um nicht weniger als 76 mm außerhalb der Hauptfocalebene, und die große Veränderung in der Weite des oberen Theiles des Spectrums, namentlich bei Anwendung bloß mäßiger Dispersion, bewirkt eine abnorme Veränderung der Helligkeit, welche die Erkennung heller Linien schwierig macht.

Wenn übrigens durch Zusammenstöße der kleinen Körper, welche die Ringe zusammensetzen, Lichterscheinungen erzeugt würden, wie Loder annimmt, so müßten die Ringe auch im Schatten des Planeten sichtbar sein. Es ist aber Keeler nicht gelungen, von dem im Schatten liegenden Theile der Ringe etwas zu sehen, als er das Licht des Planeten und der beleuchteten Theile des Ringes abgeblendet hatte, obwohl die Luft sehr günstig war, so daß man die feine Theilung nahe dem äußeren Rande des ersten Ringes gelegentlich sehen konnte.

• Die schon von früheren Beobachtern berichtete Erscheinung, daß der innere, dunkle Ring, welchen Bond entdeckte, das Licht theilweise, namentlich nach seinem innern Rande hin, durchgehen läßt, ist auch am 2. November vorigen Jahres bei der Beobachtung der Verfinsterung des achten Saturnmondes, Iapetus, wieder bestätigt worden. Auf der Sid-Sternwarte konnte Varnard den Austritt des Iapetus aus dem Schatten des Planeten beobachten. Dabei erschien der erstere so hell wie die Monde Tethys und Enceladus. Mit dem Eintritt in den Bond'schen Ring aber nahm die Helligkeit ein wenig ab, die Abnahme erfolgte aber immer rascher, je näher der Mond dem hellen Ringe kam. Die Consistenz dieses Ringes kann daher keine sehr dichte sein.

Uranus. — Gleich dem Spectrum des Saturnringes hat Loder auch dasjenige des Uranus für das cannelirte Spectrum eines selbstleuchtenden Körpers und die in demselben von Secchi, Huggins und Vogel beobachteten Absorptionsbänder für dunkle Zwischenräume zwischen den hellen Riesen desselben an-

sehen wollen.<sup>1)</sup> Aber auch hier haben die auf der Sid-Sternwarte von Keeler angestellten Beobachtungen<sup>2)</sup> zu der gegen-  
 theiligen Ansicht geführt, haben also die alte Auffassung dieser  
 dunkeln Bänder als Absorptionsstreifen bestätigt. Bei Anwen-  
 dung geringer Dispersion machte allerdings die Helligkeit ge-  
 wisser Stellen im Gelb und Grün des Spectrums den Eindruck  
 des Selbstleuchtens, aber bei weiterer Prüfung mit verschiedenen  
 Spectroscopen ergab sich derselbe lediglich als Wirkung des Con-  
 trastes mit den benachbarten dunkeln Absorptionsbändern. Bei  
 mäßiger Dispersion hat nämlich das Spectrum mehr das Aus-  
 sehen eines continuirlichen, von Absorptionsbändern unterbro-  
 chenen, als den eines selbstleuchtenden Spectrums. Die hellen  
 Theile grenzen nicht scharf an die dunkeln Bänder, sondern gehen  
 beiderseits allmählich in dieselben über. Die große Bande von  
 618  $\mu\mu$  Wellenlänge fällt genau zusammen mit der großen  
 Bande im Roth im Spectrum des Jupiter und des Saturn,  
 die zweifellos durch Absorption in der diese Planeten umgebenden  
 Atmosphäre entstanden ist. Ebenso ist auch die Bande bei F  
 (Wellenlänge 485  $\mu\mu$ ) sicher eine Absorptionsbande. Wenn dies  
 bei den zwei auffälligsten Bändern der Fall ist, so darf man  
 jedenfalls auch die übrigen Bänder als durch Absorption ent-  
 standen betrachten. Als Wellenlängen der von ihm beobach-  
 teten Bänder, beziehentlich ihrer Mitten giebt Keeler folgende  
 an: 654, 638, 618.2, 608.5, 596.1, 586.8, 576.8, 564, 552,  
 542.5, 518, 509, 485  $\mu\mu$ .

Die Spectren der beiden äußeren Uranusmonde wurden als  
 continuirlich erkannt.

### Kometen.<sup>3)</sup>

Der Faye-Möller'sche Komet (vgl. den vorigen  
 Jahrg. dieses Jahrb., S. 58) ist zuletzt in Wien am 3. Februar

1) Astron. Nachr. Bd. 121, Nr. 2904, S. 369.

2) Dieß. Bd. 122, Nr. 2927, S. 403.

3) Zur Förderung der Kometenentdeckungen hat J. A. Donohoe  
 eine Kometenmedaille gestiftet, welche von der astronomischen Gesellschaft  
 der pacifischen Staaten demjenigen erteilt wird, der einen unerwarteten  
 Kometen entdeckt oder die erste Beobachtung eines wiederkehrenden perio-  
 dischen Kometen macht und davon dem Director der Sid-Sternwarte,  
 sowie der Centralstelle für astronomische Telegramme in Kiel sofort  
 Mittheilung macht.

und auf der Sid-Sternwarte am 7. Februar 1889 beobachtet worden.

Komet 1888 V wurde zuletzt am 22. Mai 1889 von Barnard auf der Sid-Sternwarte beobachtet. Derselbe fand ihn im Februar und März ebenso hell wie anfangs November 1888, und noch Ende April war in der 1.5 Bogenminuten großen Nebelmasse ein deutlicher fixsternartiger Kern 13. Größe erkennbar. Erst Mitte Mai wurde er wegen zunehmender Lichtschwäche schwierig zu beobachten. Searle hat für ihn eine elliptische Bahn mit 2253 Jahren Umlaufszeit berechnet, die indessen noch sehr unsicher ist.

Komet 1889 I, dessen Entdeckung durch Barnard auf der Sid-Sternwarte am Morgen des 2. September 1888 schon im vorigen Jahrgange dieses Jahrb. Erwähnung gefunden hat, wurde vor seiner Conjunction mit der Sonne bis zum 17. Februar beobachtet. Bei seiner Entdeckung erschien er als eine runde Nebelmasse von einer Bogenminute Durchmesser mit einer schwachen centralen Verdichtung von der Helligkeit eines Sterns 11. bis 12. Größe. Anfang November erreichte der Durchmesser 5 Bogenminuten, es zeigte sich ein kurzer Schweifansatz, der Kern von 10" Durchmesser hatte die Helligkeit eines Sterns 10. Größe. Seine größte Helligkeit, das Zwölffache der Helligkeit zur Zeit der Entdeckung, erreichte er Ende November; um diese Zeit konnte ihn auch ein unbewaffnetes Auge als Stern 6. Größe erkennen, wenn der Ort ungefähr bekannt war. Selbst noch am 4. Januar 1889 hat ihn Spitaler in Wien mit bloßem Auge als ein verwachsenes Sternchen gesehen. Das Spectrum des Kometen fand Copeland am 14. November fast völlig continuirlich, mehr dem eines dichten Sternhaufens, als dem eines Gasnebels gleichend. Nur mit Mühe wurden zwei Lichtanhäufungen, dem zweiten und dritten Bande des gewöhnlichen Kometenspectrums entsprechend, erkannt. Am 5. December aber waren die drei gewöhnlichen Bänder (Wellenlänge: 563, 516, 474  $\mu$ ) auf dem continuirlichen Spectrum sichtbar.

Nachdem der Komet im Januar durch sein Perihel gegangen, verschwand er im Februar in den Strahlen der Sonne und wurde nach dem Austritt aus denselben zuerst am 22. Mai 1889 von Schwab in Kremsmünster, am 24. in Rom und am 31. Mai in Padua wieder aufgefunden. Er konnte nun

bis gegen Ende des October bis zum abermaligen Verschwinden in den Strahlen der Sonne beobachtet werden. Das Aussehen nach der ersten Conjunction war im Ganzen dasselbe wie vor derselben: klein, rund, ziemlich hell mit deutlichem Kern 12. Größe und kurzem Schweif.

Es hat sich aber auch die schon im vorigen Jahre ausgesprochene Erwartung, den Kometen im Frühjahr 1890 nach seiner zweiten Conjunction mit der Sonne wieder aufzufinden, erfüllt, indem Spitaler in Wien denselben am 28. März wieder auffand. Allerdings war er ungemein lichtschwach, konnte aber doch mit dem großen Wiener Refractor noch einige Zeit verfolgt werden. Während bei den meisten Kometen die Dauer der Sichtbarkeit nur wenige Monate beträgt, erreicht sie hier die ungewöhnliche Länge von 20 Monaten, und es übertrifft der Komet in dieser Hinsicht noch den großen Kometen des Jahres 1811, dessen Beobachtungen sich auf einen Zeitraum von 511 Tagen erstrecken.

Dieser Komet ist aber auch noch dadurch von besonderem Interesse, daß nach den Untersuchungen Verberich's die Bahn desselben zweifellos eine Hyperbel ist. Die letzten Elemente Verberich's<sup>1)</sup> sind nämlich

$$T = 1889 \text{ Jan. } 31 \cdot 209083 \text{ m. } \mathcal{J}. \text{ Berl.}$$

$$\pi = 337^{\circ} 52' 54 \cdot 7''$$

$$\Omega = 357 \quad 25 \quad 14 \cdot 9 \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} \pi \\ \Omega \end{matrix}} \right\} \text{ m. Aequ. } 1889 \cdot 0$$

$$i = 166 \quad 22 \quad 12 \cdot 8 \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} \pi \\ \Omega \\ i \end{matrix}} \right\}$$

$$q = 1 \cdot 814895$$

$$e = 1 \cdot 0010863$$

Den Grund für die starke Abweichung der Bahn von der Parabel glaubt Verberich darin zu finden, daß der Komet im Jahr 1882 die Uranusbahn in einem Winkelabstand von  $10^{\circ}$  heliocentrisch kreuzte, wobei die Distanz auf 3 Erdbahnhalfmesser herabging. Daraus ergab sich eine Störung von beträchtlicher Größe.

Komet Brooks 1889 Januar 14. Am Morgen des 14. Januar d. J. um 18 Uhr Ortszeit bemerkte W. R. Brooks in Geneva, New York, nach Untergang des Mondes ein schwaches kometenartiges Object mit centraler Verdichtung und rascher

1) Astron. Nachr. Bd. 123, No. 2946, S. 279.

nach Westen gerichteter Bewegung in  $18^h 4^m$  Rectasc. und  $21^{\circ} 20'$  südl. Declination. An den nächsten Tagen konnte dieser Komet des Mondscheins wegen nicht beobachtet werden, aber auch später wurde er trotz eifrigen Suchens, namentlich auf der Sid-Sternwarte, nicht wieder aufgefunden.

Komet 1889 II, am Abend des 31. März 8 Uhr von Barnard auf der Sid-Sternwarte in  $5^h 21'$  Rectasc. und  $16^{\circ} 7'$  nördl. Decl. entdeckt, war ein sehr kleines, schwaches Object 12. Größe mit einem sternartigen Kern 13. Größe und einem 15 Bogenminuten langen Schweif. Gegen Ende April rückte die Sonne an ihn heran, deren Strahlen ihn infolge seiner ungewöhnlich langsamen geocentrischen Bewegung auf mehrere Monate den Beobachtungen entzogen. Am 29. April in der Abenddämmerung wurde er zuletzt auf der Sid-Sternwarte und in Bordeaux beobachtet, nach der Conjunction wurde er zuerst am 22. Juli in der Morgendämmerung aufgefunden von Campbell in Ann Arbor. Die zweite Periode seiner Sichtbarkeit, die mit einer Wiener Beobachtung am 21. November schließt, hat im Ganzen wenig Ergebnisse geliefert.

Aus Beobachtungen vom 31. März, 29. April, 29. August und 23. Oktober hat E. Millosevich folgende parabolische Bahnelemente berechnet: <sup>1)</sup>

$$\begin{array}{l} T = 1889 \text{ Juni } 10.80670 \text{ m. } \mathfrak{J}. \text{ Berlin} \\ \pi = 186^{\circ} 46' 58.4'' \\ \delta = 310 \ 42 \ 9.7 \\ i = 163 \ 50 \ 26.0 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \pi \\ \delta \\ i \end{array}} \right\} \text{ m. Aequ. } 1889.0$$

$$q = 2.25559$$

Beachtenswerth ist die große Periheldistanz, die nur durch diejenige der Kometen 1885 II ( $q = 2.461$ ) und 1729 ( $q = 4.051$ ) übertroffen wird.

Komet 1889 III, eine sehr schwache Nebelmasse, wurde am 23. Juni 14 Uhr Ortszeit in  $1^h 21^m$  Rectasc. und  $38^{\circ} 51'$  nördl. Declination entdeckt. Er stand seiner Sonnennähe nahe, nahm rasch an Helligkeit ab und konnte nur bis 6. August beobachtet werden. Aus fünf Orten vom 25. und 30. Juni, 5. und 10. Juli und 1. August konnte Verberich keine pa-

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2941, S. 207.



parabolische Bahn ableiten, dieselbe zeigte vielmehr eine ausgesprochene Ellipticität. Verberich's Elemente sind folgende: 1)

$$T = 1889 \text{ Juni } 20^{\text{h}} 78160 \text{ m. } \text{Z. Berlin}$$

$$\pi = 331^{\circ} 6' 9.0''$$

$$\Omega = 270 \text{ } 58 \text{ } 3.9 \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} \pi \\ \Omega \end{matrix}} \right\} \text{ m. Aequ. } 1889.0$$

$$i = 31 \text{ } 12 \text{ } 49.6$$

$$q = 1.1024$$

$$e = 0.956665$$

Die entsprechende Umlaufszeit von 123.8 Jahren unterliegt beträchtlicher Unsicherheit. Auch kann der Komet bei der mäßigen Neigung der Bahn und der Lage des absteigenden Knotens starke Störungen durch Jupiter erleiden. Frühere Erscheinungen werden wegen der Lichtschwäche des Kometen kaum nachzuweisen sein.

Komet 1889 IV wurde am 19. Juli von J. Ewen Davidson in Branscombe, Madag, Queensland, als eine dem bloßen Auge sichtbare helle Nebelmasse von 5 Bogenminuten Durchmesser entdeckt und am 22. Juli auch in Melbourne gesehen, wo man einen scharfen sternartigen Kern 5. bis 6. Größe, sowie einen 30 Minuten langen Schweif erkannte. Am nächsten Tage wurde hier die erste genaue Ortsbestimmung erlangt, während in Sidney schon Tages vorher eine solche gelungen war. Infolge seiner starken nach Norden gerichteten Bewegung war seine baldige Sichtbarkeit auf der Nordhalbkugel der Erde zu erwarten, und in der That wurde er am 25. Juli von Riccò in Palermo und am nächsten Tage von Millosevich in Rom beobachtet. Bis Anfang August blieb er dann dem bloßen Auge als Stern 6. Größe sichtbar. Sein fixsternartiger Kern 8. Größe war von einer glänzenden runden Corona von 3 Minuten Durchmesser umgeben; der Schweif war breit, fächerförmig und konnte bis auf eine Länge von 20 Minuten, auf einer am 30. Juli auf der Sid-Sternwarte erhaltenen Photographie sogar bis zu fast  $1^{\circ}$  verfolgt werden. Kammerrmann in Genf bemerkte am 17. August noch einen zweiten, viel schwächeren Schweif, der um  $65-70^{\circ}$  gegen den Hauptschweif nach Norden geneigt war. An anderen Sternwarten scheint man denselben nicht bemerkt zu haben. Das letztere gilt auch von der Verdoppelung des Kernes, welche Riccò in Pa-

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2933, S. 77.

lerno seit 3. August an mehreren Abenden beobachtet hat; am letzten Beobachtungstage für Palermo, 11. August, schien der Kern sogar aus drei in gerader Linie geordneten Lichtmassen zu bestehen.

Bei abnehmender Helligkeit wurde der Komet dann auf der Nordhemisphäre noch bis gegen Ende November verfolgt.

In dem Spectrum waren den Beobachtungen in Palermo (Ende Juli) und auf der Lid-Sternwarte (Anfang August) zufolge die gewöhnlichen Bänder des Kohlenwasserstoffes und das continuirliche Spectrum des Kernes sichtbar.

Campbell hat für diesen Kometen die nachstehenden elliptischen Bahnelemente berechnet:

$$T = 1889 \text{ Juli } 19.3072 \text{ m. } \beta. \text{ Berlin}$$

$$\left. \begin{array}{l} \pi = 272^{\circ} 2' 14.1'' \\ \Omega = 286 \ 10 \ 30.1 \\ i = 65 \ 57 \ 29.6 \end{array} \right\} \text{ m. Aequ. } 1889.0$$

$$q = 1.03951$$

$$e = 0.99474,$$

denen eine Umlaufszeit von 2778 Jahren entspricht. Daß die Beobachtungen sich nicht durch eine Parabel darstellen lassen, findet auch Verberich, der folgende elliptische Elemente giebt:<sup>1)</sup>

$$T = 1889 \text{ Juli } 19.31081 \text{ m. } \beta. \text{ Berlin}$$

$$\left. \begin{array}{l} \omega = 345^{\circ} 51' 57.6'' \\ \Omega = 286 \ 9 \ 47.0 \\ i = 65 \ 58 \ 41.1 \end{array} \right\} \text{ m. Aequ. } 1889.0$$

$$q = 1.039657$$

$$e = 0.996504$$

$$a = 297.34$$

$$U = 5127 \text{ Jahre.}$$

Derfelbe macht außerdem aufmerksam auf eine gewisse Verwandtschaft dieser Bahn zu den Bahnen der Kometen 1885 V, 1881 III und I, 1880 V, 1807 und 1684.

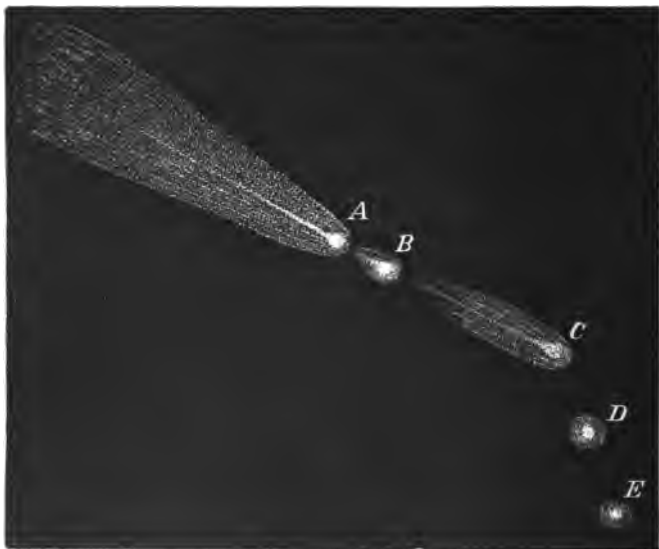
Komet 1889 V, am 6. Juli 12 Uhr 30 Min. Ortszeit von Brooks in Geneva, New York, in  $23^{\text{h}} 45^{\text{m}}$  Rectasc. und  $9^{\circ} 10'$  südl. Decl. entdeckt, erschien anfangs als ein schwacher Nebel von 1 Minute Durchmesser mit sternartigem Kern und einem 10 Minuten langen Schweife. Die Helligkeit des Ko-

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2961, S. 147.

meten nahm bis in den September zu, dann aber langsam ab, und er konnte lange Zeit, mit großen Fernrohren auch noch im nächsten Jahr, beobachtet werden. Er gehört zu den Kometen mit elliptischer Bahn und kurzer Umlaufszeit; besonders merkwürdig aber ist er durch das Auftreten mehrerer Begleiter geworden, die allerdings nur in großen Fernrohren sichtbar waren.

Als Barnard<sup>1)</sup> am 1. August den Kometen mit dem 12 zölligen Refractor der Vid-Sternwarte beobachtete, bemerkte

Fig. 4.



er nördlich, dem Kopfe (A der schematischen Figur 4) folgend einen schwachen Nebel B und in der Verlängerung der Linie AB noch einen andern Nebel C. Durch Beobachtung am 2. August ward festgestellt, daß die Objecte B und C den Hauptkometen A begleiteten. B war sehr klein, hatte einen ganz kleinen Kern und einen schwachen, kurzen Schweif, der beinahe an A heranreichte. C war etwas größer, ebenfalls mit sehr kleinem Kern

1) Astron. Nachr. Bd. 122, Nr. 2919, S. 267.

und Schweif. Am 3. und 4. August wurde der Komet mit dem 36 zölligen Refractor beobachtet, und es wurden nun nicht bloß die beiden Begleiter B und C in der Kernlinie des Kometen sehr deutlich gesehen, sondern auch noch zwei andere Begleiter D und E entdeckt; beide hatten einen allerdings nur schwierig erkennbaren Kern, E zeigte auch Spuren eines Schweifes, war aber übrigens nur schwach und konnte am nächsten Tage nicht wieder gesehen werden. Eine diese Theile umhüllende Nebelmasse ließ sich nicht erkennen. Aus den Messungen der Abstände und Positionswinkel ergab sich eine geringe Zunahme der Entfernungen von B und C vom Hauptkometen, während die Positionswinkel wesentlich unverändert blieben. Am 4. August betrug die Entfernung AB 68.5'', AC 267.6'', CD 78.2'', E lag auf der Verlängerung von CD, ungefähr doppelt soweit als D von C entfernt, eine genaue Messung war bei der Schwäche von E nicht möglich.

Als die Nachricht von der Theilung des Kometen in der Nacht vom 4. zum 5. August auf der Wiener Sternwarte eintraf, wurde der große Refractor auf den Kometen gerichtet und trotz leichter Verschleierung des Himmels bemerkte man sofort, daß dem Kopfe des Kometen zwei Nebelmassen etwas nördlich folgten. Beim ersten flüchtigen Anblick schien, wie Weiß berichtet,<sup>1)</sup> der Kern bloß sehr in die Länge gezogen und stark granulirt; bei aufmerksamerer Betrachtung erkannte man jedoch, daß er aus zwei getrennten, allerdings noch durch eine blasse Nebelmasse verbundenen Kernen bestand, der Komet also eigentlich in vier Theile zerfallen war. Es sind dies wahrscheinlich Barnards Theile A, B, C, E. Der dem Hauptkometen nächste, mit ihm in einen gemeinsamen Nebel eingehüllte Kern war ziemlich hell, der nächste beträchtlich schwächer, aber ziemlich gut begrenzt; der entfernteste aber bildete nur eine sehr blasse, unbestimmt begrenzte, längliche Nebelmasse. Auch in der folgenden Nacht waren alle drei Nebenkometen sichtbar, der letzte aber sehr verschwommen; am 7. August war das letztere noch in erhöhtem Maße der Fall. Am 5. wie am 7. August (am 6. war der Himmel bedeckt) glaubte Spitaler, der ein für blasse Nebel sehr empfindliches Auge besitzt, deutlich zu erkennen, daß alle

1) Astron. Nachr. Bd. 122, Nr. 2922, S. 313.

Kerne von einer gemeinschaftlichen schwachen Nebelmasse umhüllt seien. Dies steht allerdings im Widerspruch mit Barnards Beobachtung. Trübes Wetter und Mondschein hinderten an den nächsten Abenden die Beobachtungen in Wien, und erst am 19. August gelang es während einer partiellen Aufheiterung einen Blick des Kometen zu erhaschen. Dabei wurden nur zwei Nebensterne ohne eine gemeinsame Nebelhülle gesehen. An den folgenden Abenden war der Himmel bedeckt und als gegen Ende des August der Komet wieder sichtbar wurde, waren nur zwei Begleiter zu erkennen. Den am nächsten am Hauptkern stehenden fand Palisa am 28. August sehr schwach und am 31. August war nur eine sehr schwache Verdichtung an seiner Stelle zu sehen. Dagegen war der zweite Begleiter vom 28. bis 31. August recht hell geworden.

Zur Feststellung des Zeitpunktes der Trennung der verschiedenen Theile ist es von Interesse, daß Spitaler bei seinen Beobachtungen des Kometen mit dem großen Wiener Refractor am 30. und 31. Juli bei verhältnißmäßig günstiger Luft noch keine Aenderung gegen früher bemerkt hat, nur schien der Kern etwas verlängert in der Richtung der Bewegung. Am 4. August war der Schweif mehr denn doppelt so lang als am 31. Juli.

Als die telegraphische Nachricht von der Theilung des Kometen in Pulkowa eintraf, war wegen der hellen Dämmerung und des niedrigen Standes des Kometen in der dortigen nördlichen Breite auf eine erfolgreiche Beobachtung desselben nicht zu rechnen. Erst am 20. August um Mitternacht war eine solche mit dem 15 zölligen Refractor möglich. Außer dem Hauptkern A waren noch die beiden Begleiter B und C sichtbar, nicht aber D und E; dagegen wurde noch zwischen A und B, aber in einer von AB um  $30^\circ$  abweichenden Richtung und 1 Min. Abstand von A eine schwache Verdichtung wahrgenommen, die nur hin und wieder heller aufleuchtete. Dieser Begleiter, der am 20. August von F. Kenz und Blumenbach mit dem Pulkowaer 15 Zöller deutlich gesehen wurde, scheint nur sehr kurze Zeit sichtbar gewesen zu sein, da er weder auf der Vid= Sternwarte, noch in Wien bemerkt worden ist und auch später in Pulkowa selbst nicht mit dem neuen 30 zölligen Refractor wahrgenommen werden konnte.

Die beiden Begleiter B und C unterlagen seit Mitte August einer bedeutenden Veränderung ihres Aussehens. B wurde nämlich immer verwäschener und schwächer und verlor mehr und mehr seinen Kern. Auf der Sid-Sternwarte wurde er zum letzten Mal am 5. September beobachtet; in Pulkowa wurde er bei klarer Luft am 2. September mit dem 30 Zölller und am 15. September selbst mit dem 15 Zölller gesehen, jedoch nur als schwache Verdichtung und nicht mehr mit deutlich ausgeprägtem Kern. Spitaler in Wien glaubt noch am 23. October Spuren von ihm, sowie von dem dritten früher in Wien bemerkten Begleiter (E) bemerkt zu haben. Das entgegengesetzte Verhalten zeigte der Begleiter C: während er sich langsam, aber stetig vom Hauptkometen entfernte, verlor er seinen Schweif und nahm beständig an Helligkeit zu, sein Kern wurde immer deutlicher. Während die übrigen Begleiter nur in Fernröhren ersten Ranges sichtbar waren, zeigten von Ende August an auch solche mittleren Ranges den Begleiter C. Am 31. August war er heller als der Hauptkomet; im Laufe des September aber änderte sich sein Aussehen, ähnlich wie früher das von B: der Kopf wurde verwäschen und wuchs bis 2 1/2 Min. Durchmesser an, aber der Kern blieb deutlich erkennbar und wurde noch am 23. October von Spitaler am großen (27 zölligen) Wiener Refractor beobachtet.

Wie schon erwähnt, ist die Bahn des Kometen elliptisch, und die neuesten von Otto Knoch in Jena für den Kern des Hauptkometen berechneten Elemente sind:<sup>1)</sup>

$$\begin{array}{rcl}
 T & = & 1889 \text{ Sept. } 29 \cdot 7436 \text{ m. } \text{B. Berlin} \\
 \pi & = & 1^{\circ} 30' 4 \cdot 8'' \\
 Q & = & 17 \ 59 \ 4 \cdot 6 \\
 i & = & 6 \ 4 \ 10 \cdot 3 \\
 e & = & 0 \cdot 470915 \\
 a & = & 3 \cdot 685584 \\
 U & = & 7 \cdot 075 \text{ Jahr}
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \pi \\ Q \\ i \\ e \\ a \\ U \end{array}} \right\} \text{ m. Aequ. } 1890 \cdot 0.$$

Damit stimmen auch nahezu überein die von S. C. Chandler berechneten Elemente,<sup>2)</sup> welche eine Umlaufszeit von 7·039 Jahren ergeben.

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2952, S. 411.

2) Dieß. Nr. 2935, S. 111.

Auch für den Begleiter C sind zur Bahnberechnung ausreichende Beobachtungen vorhanden, und Bredichin hat für denselben Elemente mit 7·042 Jahren Umlaufszeit veröffentlicht.<sup>1)</sup> Dabei hat derselbe für die Hauptkometen die Chandler'schen Elemente zu Grunde gelegt und nach dem von Gauss gegebenen Formeln die an denselben für C anzubringenden Correctionen berechnet. Dasselbe Verfahren hat er auch für E angewandt und ist dabei auf eine Umlaufszeit von 7·0348 Jahren gekommen.

Durch diese Untersuchungen Bredichin's ist die an sich wahrscheinliche Annahme bestätigt worden, daß die Theilung des Kometen in der Richtung der Bahnebene vor sich gegangen, und die Berechnung der Schnittpunkte der Bahnen von C und E mit derjenigen von A führt auf nahezu denselben, nahe am Aphel gelegenen Punkt für die Loslösung der Begleiter. Chandler hat nun darauf aufmerksam gemacht, daß der Komet im Mai 1886 dem Jupiter sehr nahe gekommen. Am 16/17. Mai betrug die Entfernung beider Himmelskörper nur 0·061 Erdbahnhälfte, und durch mehr als 100 Tage, von Ende März bis Mitte Juli, überschritt sie nicht 0·1. Durch die Anziehung dieses größten Planeten mußte aber die Bahn des Kometen eine gewaltige Umgestaltung erfahren. Für die frühere Bahn hat Chandler folgende Elemente berechnet:

$$\begin{array}{rcl}
 T & = & 1886 \text{ Nov. } 28 \cdot 816 \text{ m. } \text{J. Berlin} \\
 \pi & = & 203^{\circ} \quad 3' \\
 \delta & = & 179 \quad 13 \cdot 4 \\
 i & = & 7 \quad 43 \cdot 8 \\
 q & = & 5 \cdot 4411 \\
 e & = & 0 \cdot 3947 \\
 U & = & 26 \cdot 95 \text{ Jahre.}
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \pi \\ \delta \\ i \end{array}} \right\} \text{ m. Aequ. } 1890 \cdot 0$$

Nach diesen Elementen sind vier Umläufe des Kometen ungefähr gleich neun Umläufen des Jupiters, und es muß daher auch 1779 eine starke Annäherung beider Himmelskörper stattgefunden haben. Dieser Zeitpunkt fällt aber nahezu mit der Zeit zusammen, in welcher die Bahn des Verell'schen Kometen durch den Jupiter umgestaltet worden ist, und es ist daher

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2949, S. 321.

Chandler's Annahme, daß der Verell'sche Komet mit dem von Brooks identisch sei, nicht ohne Weiteres zurückzuweisen.

Chandler hält es auch für wahrscheinlich, daß die Theilung des Kometen zur Zeit seiner Jupitersnähe im Jahre 1886 vor sich gegangen sei in Folge der ungleichen Anziehung des Planeten auf die verschiedenen Theile des Kometen.

Komet 1889 VI wurde am 16. November von Swift in Rochester beim Suchen nach neuen Nebeln als eine schwache, runde, schweiflose Nebelmasse entdeckt; Bigourdan in Paris fand ihn am 20. November äußerst schwach, 50 Bogensekunden im Durchmesser ohne Verdichtung. Seine Helligkeit nahm stetig ab und im Januar 1890 war er nur noch in den lichtstärksten Fernrohren sichtbar.

Elliptische Elementensysteme haben berechnet Belbr aus Beobachtungen am 19. und 29. November und 4. December und G. Searle aus Beobachtungen am 18. und 26. November und 13. December. Es sind die folgenden:

Belbr

G. Searle

T = 1889 Nov. 29·6641	1889 Nov. 29·8584 m. B. Berlin	
$\pi = 40^{\circ} 55' 52\cdot8''$	$40^{\circ} 26' 3''$	} m. Aequ. 1880·0
$\Omega = 331 \quad 26 \quad 40\cdot1$	$330 \quad 24 \quad 58$	
$i = 10 \quad 3 \quad 21\cdot1$	$10 \quad 15 \quad 3$	
$e = 0\cdot631214$	$0\cdot68270$	
$a = 3\cdot6289$		

U = 6·91 Jahre

8·819 Jahre;

sie weichen also nicht unbeträchtlich von einander ab.

Außer diesen Kometen ist im vergangenen Jahre auch von Porrely in Marseille am 12. December ein Komet entdeckt worden, der aber erst gegen Ende Januar 1890 durch sein Perihel ging, daher dem Jahr 1890 angehört. Es war dies nach dreijähriger Pause wieder die erste Kometenentdeckung in Europa. Derselbe hatte bei seiner Entdeckung das Aussehen einer schwachen diffusen Nebelmasse von 2 Bogenminuten Durchmesser; im Laufe des Monats nahm aber die Helligkeit mit rascher Annäherung an die Sonne beträchtlich zu. In München wurde er zuletzt am 8. Januar 1890 beobachtet. Er wird von Baufchinger als hell und groß, von 3 Minuten Durchmesser, mit einer gegen das Centrum sich steigenden Verdichtung geschildert. Berberich giebt folgende Elemente:



$$\begin{array}{lcl}
 T = 1890 \text{ Januar } 26.5143 \text{ m. } \mathcal{B}. \text{ Berlin} \\
 \pi = 208^{\circ} 19' 20'' \\
 \Omega = 8 \ 17 \ 49 \\
 i = 56 \ 43 \ 26 \\
 q = 0.26926
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \pi \\ \Omega \\ i \\ q \end{array}} \right\} \text{ m. Aequ. 1890}$$

Ferner wurde für den Anfang des vergangenen Jahres die Wiederkehr des zweiten Tempel'schen Kometen (1873 II, Umlaufszeit 5.2 Jahre) erwartet und L. Schulhof hatte dafür Elemente und Ephemeride berechnet; doch konnte der Komet wegen ungünstiger Stellung zur Sonne nicht aufgefunden werden.

Für den am 16. Juli 1884 von Barnard<sup>1)</sup> entdeckten Kometen hat Verberich elliptische Elemente mit einer Umlaufszeit von 1972 Tagen berechnet, und es war demnach seine Wiederkehr zum Perihel für 10. Januar 1890 zu erwarten. Doch waren die Verhältnisse für seine Auffindung ziemlich ungünstig, und er ist auch in der That nicht gesehen worden.

Von Bahnberechnungen älterer Kometen seien noch die folgenden erwähnt:

Komet 1862 III. Nach der Berechnung von F. Hayn<sup>2)</sup> hat dieser durch seinen Zusammenhang mit den August-Sternschnuppen merkwürdige Komet folgende definitive Bahnelemente:

$$\begin{array}{lcl}
 T = 1862 \text{ Aug. } 22.946090 \text{ m. } \mathcal{B}. \text{ Berlin} \\
 \pi = 290^{\circ} 12' 42.41'' \\
 \Omega = 137 \ 27 \ 13.65 \\
 i = 113 \ 34 \ 9.20 \\
 q = 0.962637 \\
 e = 0.9603525 \\
 U = 119.638 \text{ Jahre}
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \pi \\ \Omega \\ i \\ q \\ e \\ U \end{array}} \right\} \text{ m. Aequ. 1862.0}$$

Hayn glaubt, daß eine außerhalb der Grenzen 121.9 und 117.4 Jahre liegende Umlaufszeit sich nicht mit den Beobachtungen vereinigen läßt.

Komet 1881 V. Unter Berücksichtigung der Störungen durch die Planeten Merkur, Venus, Erde, Mars, Jupiter und

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2938—39.

2) „Bahnbestimmung des Kometen 1862 III.“ Götting. Inaug.-Diff. Leipzig 1889. Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2935, S. 112.

Saturn hat Dr. von Matthießen die nachstehenden Elemente berechnet: 1)

$$\begin{aligned} T &= 1881 \text{ Sept. } 13^{\text{h}} 34^{\text{m}} 9^{\text{s}} \text{ m. } \beta. \text{ Berlin} \\ \pi &= 18^{\circ} 27' 47.7'' \\ \Omega &= 65 \ 56 \ 55.6 \\ i &= 6 \ 51 \ 4.0 \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} \pi \\ \Omega \\ i \end{matrix}} \right\} \text{ m. Aequ. } 1881.0 \\ e &= 0.8284765 \\ q &= 0.72528 \\ a &= 4.25598 \\ U &= 8.6874 \pm 0.0095 \text{ Jahre.} \end{aligned}$$

Komet 1884 III (vgl. dieses Jahrb. XXI, S. 55). Die Bahn dieses Kometen geht in jedem ihrer Knoten nahe an einer Planetenbahn vorüber, nämlich im aufsteigenden an der des Jupiter, im niedersteigenden an der des Mars. Er ist daher zeitweise sehr beträchtlichen Störungen ausgesetzt und auch bereits früher ausgesetzt gewesen, besonders von seiten des Jupiter, und insbesondere ging er, wie schon von Krüger bemerkt worden ist, im Frühjahr 1875 so nahe am Jupiter vorbei, daß seine Bewegung sehr stark gestört werden mußte. Daraus wird es erklärlich, daß der Komet trotz seiner gegenwärtig kurzen Umlaufszeit von ungefähr  $6\frac{3}{4}$  Jahren bis zum Jahr 1884 unbekannt bleiben konnte, da möglicherweise seine früheren Bewegungsverhältnisse ihn für uns nicht sichtbar werden ließen. Um hierüber größere Gewißheit zu erlangen, hat Lehmann-Filhés schon vor einiger Zeit die Elemente des Kometen vor seiner Jupiternähe im Jahre 1875 abzuleiten versucht, wobei er freilich nur die aus bloß 5 Beobachtungen abgeleiteten Krüger'schen Elemente zu Grunde legen konnte, weshalb er auch die Störungen in dem Zeitraume 1875 bis 1884 unberücksichtigt ließ. Als Ergebnis dieser Untersuchung stellte sich heraus, daß vor der Jupiternähe im Jahr 1875 die Excentricität  $e$ , die mittlere tägliche Bewegung  $\mu$  und die Perihellänge  $\pi$  beträchtlich kleiner, die Knotenlänge  $\Omega$  und die Neigung  $i$  dagegen etwas größer waren als nach der Jupiternähe.

Wegen der geringen Zuverlässigkeit der gefundenen Zahlenwerthe hat nun neuerdings Lehmann-Filhés seine Rechnung

1) Veröffentlichungen der Großherzogl. Sternwarte zu Karlsruhe. 3. Heft. Karlsruhe 1889. — Vierteljahrschr. d. Astron. Ges. XXV, S. 49.

wiederholt auf Grund der von Thraen veröffentlichten Elemente (dieses Jahrb. XXIV, S. 57), welche aus 885 Beobachtungen abgeleitet sind, die sich über  $6\frac{1}{2}$  Monate vertheilen, während welcher Zeit der Komet einen heliocentrischen Bogen von  $106^\circ$  beschrieb.<sup>1)</sup> Da in dem Zeitraume von 1875 bis 1884 eine starke Annäherung des Kometen an Mars nicht stattgefunden hat, so wurden nur die Störungen durch Jupiter und Saturn berücksichtigt. Das Endergebeiß waren die folgenden heliocentrischen Elemente:

Epoch der Osculation und middle Anomalie 1875 April 5·0

$$\left. \begin{array}{l} M = 226^\circ 32'6'' \\ \Omega = 208 \ 26'8'' \\ \omega = 157 \ 12'4'' \\ \pi = \quad 5 \ 39'2'' \\ i = \quad 23 \ 1'2'' \end{array} \right\} 1880\cdot0$$

$$\begin{array}{l} e = 0\cdot391062 \\ a = 4,17676 \\ \mu = 415\cdot668'' \\ U = 3117\cdot8 \text{ Tage.} \end{array}$$

Kleinster Abstand von der Sonne = 2·543 Erdbahnhalbmesser,  
größter = = = = = 5·810 =

Auch wenn man die Einwirkung der Sonne um die Zeit der Jupiternähe des Kometen gänzlich vernachlässigt, ergibt sich ein von dem vorstehenden nicht wesentlich abweichendes Elementen-System; die Umlaufszeit würde dann 3095·9 Tage, der kleinste Abstand von der Sonne 2·508, der größte 5·806 Erdbahnhalbmesser betragen.

Auf jeden Fall wird durch diese Untersuchung das eben erwähnte provisorische Resultat bestätigt, welches „also nicht mehr in Zweifel gezogen werden kann trotz der Unsicherheit, die naturgemäß der vorliegenden Bestimmung noch anhaften muß. Die Größe des Perihelabstandes von 2·5 machte es offenbar unmöglich, den Kometen vor der Katastrophe im Jahr 1875 wahrzunehmen.“

Komet 1888 III. — Aus sämtlichen Beobachtungen dieses Kometen findet Millosevich<sup>2)</sup> folgende definitive Elemente:

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2953.

2) Dief. Bd. 123, Nr. 2935, S. 111.

$$\begin{aligned}
 T &= 1888 \text{ Juli } 31 \cdot 1735866 \text{ m. } \mathcal{J}. \text{ Berlin} \\
 \pi &= 160^{\circ} 41' 58.92'' \\
 \Omega &= 101 \ 29 \ 50.77 \\
 i &= 74 \ 11 \ 41.28 \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} \Omega \\ i \end{matrix}} \right\} \text{ m. Aequ. } 1888.0 \\
 q &= 0.9022260 \\
 e &= 0.9999079
 \end{aligned}$$

Die Bahn würde demnach elliptisch sein; doch scheint die Parabel zur Darstellung der Beobachtungen völlig auszureichen.

Von General Tennant<sup>1)</sup> sind für denselben Kometen aus 179 Beobachtungen vom 9. August bis 27. October Elemente veröffentlicht worden, mit den etwas abweichenden Werthen  $q = 0.9017$  und  $e = 0.9979$ .

Ueber die periodischen Kometen hat Tisserand eine Untersuchung veröffentlicht<sup>2)</sup>, welche wesentlich zur Stütze der Hypothese von Laplace dient, daß die aus dem Weltraum kommenden Planeten in parabolischen Bahnen laufen und erst innerhalb des Sonnensystems durch die störende Wirkung eines der großen Planeten in elliptische Bahnen gebracht und damit zu periodischen Kometen gemacht werden. Wegen der Störungen, welche auch die periodischen Kometen von kurzer Umlaufszeit durch den Jupiter erleiden, ist es im Allgemeinen nöthig zwei Kometenercheinungen, die durch einen verhältnißmäßig geringen Zeitraum getrennt sind, zu identificiren, wenn man nicht eine umständliche Störungsrechnung ausführt. Es giebt aber ein Paar Merkmale, an denen man die Möglichkeit einer solchen Identität erkennen kann, namentlich dann, wenn die Umlaufzeiten annähernd bekannt sind. Zunächst dürfen die Orte, wo beide Kometen dem Jupiter am nächsten stehen, nicht weit von einander abweichen. Doch sind mehrere von einander verschiedene Kometen bekannt, deren Elemente einige Ähnlichkeit haben und bei denen dieses Merkmal zutrifft. So kamen die Kometen von Lexell und von D'Arrest 1778—1779 dem Jupiter nahe, die Kometen 1844 I (de Vico) und 1889 V (Brooks) 1885—86. Ein zweites Merkmal ergiebt sich aus dem Umstande, daß die Geschwindigkeit eines Kometen (oder Planeten) um seinen Centralkörper für gleiche Abstände (Radien Vectoren) den gleichen

1) Vierteljahrsschr. d. Astron. Ges. XXV, S. 83.

2) Bulletin astronomique T. VI. juin et juillet 1889.

Werth hat. Da nun der störende Planet die Rolle des Centralkörpers spielt, so lange der Komet sich in der Sphäre des störenden Einflusses befindet, so muß die Geschwindigkeit des Kometen im Bezug auf den Planeten dieselbe sein beim Eintritt in diese Sphäre wie beim Austritt. Während aber jener noch in der alten Bahn stattfand, erfolgte dieser in der neuen. Tisserand hat dieses Merkmal durch eine einfache Formel ausgedrückt. Bezeichnen nämlich  $a$ ,  $p$ ,  $i$  die große Halbachse, den Parameter und die Neigung der Kometenbahn,  $A$  und  $R$  die große Halbachse der Bahn des Jupiter und  $R$  seinen Radius Vector zur Zeit des kürzesten Abstandes des Kometen, so müssen die beiden Werthe von

$$n = \frac{1}{a} + \frac{2\sqrt{A}}{R^2} \cos i \sqrt{p}$$

für Eintritt und Austritt einander gleich sein.

Nach dem von Tisserand angegebenen Verfahren hat nun L. Schulhof die Möglichkeit der Identität einer Anzahl Kometen untersucht und in den nachstehenden zwei Tabellen die Werthe von  $n$ , die Bahnelemente und die Längen  $l$  der dem Jupiter nächst gelegenen Punkte zusammengestellt<sup>1)</sup>.

Die erste Tabelle, nach der Größe von  $n$  geordnet, enthält Kometen von wohlbekannter Umlaufszeit, in der zweiten sind dagegen in chronologischer Reihenfolge solche verzeichnet, deren Umlaufzeiten unsicher oder selbst hypothetisch sind.

Tabelle I.

		$n$	$\pi$	$\Omega$	$i$	$e$	$a$	$l$
1. Denning	1881 V . .	0.414	19°	66°	7°	0.83	4.23	223°
2. Brorfen	1842 . . .	0.466	112	104	46	0.76	2.99	284
	1890 . . .	0.475	116	101	29	0.81	3.10	284
3. Finlay	1886 VII .	0.483	8	52	3	0.72	3.54	205
4. Verell	1767 . . .	0.483	26	352	33	0.33	4.45	163
	1770 . . .	0.486	356	132	2	0.79	3.16	184
	1779 . . .	0.478	159	178	18	0.91	60.10	184
5. Biela	1772 . . .	0.486	110	257	17	0.72	3.58	269
	1852 . . .	0.482	109	246	13	0.76	3.53	269
6. Wolf	1868 . . .	0.492	6	208	29	0.39	4.18	211
	1884 III .	0.497	19	206	25	0.56	3.58	210
7. D'Arrest	1851 . . .	0.503	323	148	14	0.66	3.44	153
	1883 . . .	0.504	319	146	16	0.63	3.55	153

1) Bulletin astronomique, nor. et déc. 1889; Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2964.

			n	$\pi$	$\Omega$	i	e	a	l
8. Faye	1814	...	0.509	55	225	7	0.56	3.83	212
	1880	...	0.507	51	210	11	0.55	3.85	208
9. Winnecke	1809	...	0.509	274	113	10	0.75	3.21	170
	1886	...	0.509	276	104	14	0.73	3.23	109
10. Tempel	1869	...	0.527	43	297	5	0.66	3.11	223
11. Brooks	1885	...	0.531	203	179	8	0.39	8.99	185
	1889	V ..	0.530	1	18	6	0.47	3.68	185
12. de Vico	1678	...	0.542	323	163	3	0.63	3.07	143
	1844	I ..	0.537	343	64	3	0.62	3.10	163
13. Barnard	1884	II ..	0.556	306	5	5	0.58	3.08	126
14. Tempel	1873	...	0.562	306	121	13	0.55	3.00	126
15. Tempel	1856	...	0.591	236	103	6	0.53	3.13	56
	1885	...	0.589	241	72	11	0.41	3.49	61
16. Ende	1795	...	0.591	157	335	14	0.85	2.21	225

## Tabelle II.

1. Komet von 1585	..	0.484	10	38	5	0.70	3.61	213
2. Grischow	1743 I .	0.525	93	87	2	0.72	3.09	271
3. Helfenzrieder	1766 II	0.493	251	74	8	0.86	2.93	80
4. Pigott	1783 ...	0.473	50	56	45	0.55	3.26	233
5. Blanpain	1819 IV .	0.517	68	78	9	0.71	3.11	248
6. Tuttle	1858 III . .	0.527	201	175	20	0.76	3.52	357
7. Coggia	1873 VII . .	0.484	86	249	26	0.76	3.19	225
8. Brooks	1886 IV . .	0.553	230	53	13	0.61	3.41	54
9. Swift	1889 VI . .	0.462	40	330	10	0.68	4.27	189

Die Orte größter Annäherung an den Jupiter sind nicht gleichmäßig über die Elliptik vertheilt. Von 22 Kometen, deren Umlaufszeit zwischen 3.3 und 8.8 Jahren liegt, haben nur fünf diesen Ort zwischen  $l = 284^\circ$  und  $l = 112^\circ$ , während er bei zwölf zwischen  $153^\circ$  und  $233^\circ$  liegt. Diese ungleichförmige Vertheilung scheint nicht ganz zufällig zu sein, vielmehr zu Gunsten der Laplace'schen Hypothese zu sprechen. Die Anhäufung dieser Orte um  $l = 192^\circ$ , welches die Länge des Jupiter-Aphels ist, läßt sich zum Theil durch den Umstand erklären, daß in dieser Gegend, in welcher Jupiter sowie die benachbarten Kometen sich langsamer bewegen als im Perihel, auch die Anziehungs-Sphäre des Kometen merklich ausgedehnter ist und daß sein Einfluß auf die in seiner Nähe sich bewegenden Planeten längere Zeit dauert.

Schulhof untersucht weiter die vermuthete Identität des Lexell'schen Kometen mit Brooks' Komet 1889 V und Finlay's Komet. Um über die erstere Identität zu entscheiden, würde es einer genaueren Berechnung der Bahn von Brooks' Komet vor dem Jahre 1886 bedürfen; dagegen zeigt die Berechnung

der Störungen, denen Finlay's Komet unterworfen gewesen, daß er 1779 nicht in die Nähe des Jupiter gekommen, also wahrscheinlich auch nicht mit Verell's Komet identisch ist. Die Elemente von Finlay's Komet sind auch denen des de Vico'schen von 1844 ähnlich; sollen aber beide Kometen identisch sein, so muß die Umlaufszeit des Kometen von de Vico zwischen 1844 und 1886 durch den Planeten Mars um beinahe 2 Jahre vergrößert worden sein.

Die Kometen von Denning und Pigott sind trotz der Ähnlichkeit ihrer Bahnen verschieden.

Blanpain's Komet von 1819 und Grischow's von 1743 sind höchst wahrscheinlich identisch, wie schon vor langer Zeit Clausen bemerkt hat, und die Elemente von beiden zeigen auch große Ähnlichkeit mit denen des dritten Tempel'schen Kometen, so daß letzterer wohl mit den beiden ersten oder doch mit dem Kometen von Grischow identisch sein könnte.

Ob Coggia's Komet 1873 VII identisch ist mit dem von Pons 1818 I, ist unsicher. Merkwürdig aber ist, daß der Werth  $n = 0.484$  (für Jupiter), der einer Umlaufszeit des Coggia'schen Kometen von 5.67 Jahren entspricht, genau gleich dem von Biela's Komet ist. Es scheint dies für die Ansicht zu sprechen, daß die Kometen von Biela und Coggia Trümmer eines alten Kometen sind.

Um über die von Clausen behauptete Identität der Kometen von Winneke und Helfenzrieder zu entscheiden, sind die Störungen berechnet worden, welche der erste um 1800 bei seiner Annäherung an Jupiter erlitten hat, und es hat sich ergeben, daß der Komet sich vor 1800 rascher bewegt haben muß, als jetzt, wenn die Identität möglich sein soll.

### Fixsterne.

Fixstern-Parallaxen. Als Festgabe zum 50jährigen Jubiläum der Sternwarte zu Pulkowa hat F. A. G. Dübemanns eine „Uebersicht der in den letzten 60 Jahren ausgeführten Bestimmungen von Fixstern-Parallaxen“ veröffentlicht,<sup>1)</sup> welcher wir die nachstehende Tabelle entlehnen. In derselben hat nur ein einziges Resultat Aufnahme gefunden,

1) Astron. Nach. Bd. 122, Nr. 2915—16.

welches aus Beobachtungen abgeleitet ist, die nicht innerhalb der letzten 60 Jahre angestellt sind, nämlich die von Aumers aus den Beobachtungen von Molynaux (1725) in Rem abgeleitete Parallaxe von  $\gamma$  im Drachen. Die Tabelle ist geordnet nach den eigenen Bewegungen der Sterne, welche meist der neuen Bearbeitung des Bradley'schen Katalogs durch Aumers entnommen sind. Die mit angegebenen Größen sind soviel wie möglich nach Biding's „General Catalogue“ und für die südlichen Sterne nach Gould's „Uranometria Argentina“, sonst nach Groombridge, Johnson, Lalande und Argelander angegeben.

Jährliche Parallaxe,  
nach den eigenen Bewegungen geordnet.

Stern	Größe	Eigene Bewegung	Jährliche Parallaxe	Entfernung in Lichtjahren
Groombridge 1830 . .	6.5	7.05''	0.07''	47
Lalande 9352 . . . . .	7.5	6.96	0.28	12
61 im Schwan . . . . .	5.1	5.16	0.40	8
Lalande 21185 . . . . .	6.9	4.75	0.50	6.5
$\epsilon$ im Indier . . . . .	5.2	4.60	0.20	16
Lalande 21295 . . . . .	8.5	4.40	0.26	12.5
$\alpha^2$ im Eridanus . . . . .	4.2	4.05	0.19	17
$\mu$ in der Cassiopeja . .	5.2	3.75	0.34	10
„ „ „ . . . . .	5.2	3.75	0.04	82
$\alpha$ im Centauren . . . . .	0.7	3.67	0.75	4
Mittel der Gruppe		4.93''	0.32''	10
Argel.-Deltzen 11677 . .	9.0	3.04	0.26	12.5
$\theta$ im Eridanus . . . . .	4.4	3.03	0.14	24
Groombridge 34 . . . . .	7.9	2.80	0.29	11
Struve 2938 . . . . .	8.2	2.40	0.35	9
Arctur . . . . .	0.0	2.28	0.02	163
Brit. Aff. Cat. 8083 . . .	5.5	2.09	0.07	47
$\zeta$ im Tucan . . . . .	4.1	2.05	0.06	54
$\sigma$ im Drachen . . . . .	4.7	1.84	0.25	13
Groombridge 1618 . . . . .	6.5	1.43	0.32	10
Mittel der Gruppe		2.33''	0.20''	16
Sirius . . . . .	— 1.4	1.31''	0.39''	8
85 im Pegasus . . . . .	5.8	1.29	0.05	65
Arg.-Deltzen 17415—6 . .	9	1.27	0.25	13
Procyon . . . . .	0.5	1.25	0.27	12
$\eta$ in der Cassiopeja . . .	3.6	1.20	0.15	22
70 (p) im Ophiuchus . .	4.1	1.13	0.15	22





Dudemans zieht aus dieser Tabelle den Schluß: „Sobald die eigene Bewegung eines Sternes  $0.05''$  übertrifft, wird eine jährliche Parallaxe von  $0.10''$  bis  $0.05''$  wahrscheinlich.“

In dem Verzeichnisse von Dudemans befinden sich Sterne mit einer jährlichen Parallaxe, die  $0.1''$  übersteigt. Schließt man die Sterne  $\mu$  in der Cassiopeja,  $\sigma$  im Schwan und  $\alpha$  im Stier aus, weil die Bestimmungen von verschiedenen Beobachtern für dieselben nicht in Einklang gebracht werden konnten, und setzt man statt der Sterne  $\nu^1$  und  $\nu^2$  im Drachen einen Stern mit der mittleren Parallaxe  $0.30''$ , so bleiben 28 Sterne übrig. Da nun Dr. Joseph Kleiber in Petersburg die wahrscheinliche Zahl derjenigen Sterne, deren Parallaxe größer ist als  $0.1''$ , beinahe gleich 49 findet,<sup>1)</sup> so darf man hoffen, außer den 28 schon bekannten noch 21 neue Sterne dieser Kategorie zu finden.“

**Doppelsterne.** Bei der Jubiläumsfeier der Nicolai-Hauptsternwarte im Pulkowa hat Prof. S. v. Glasenapp eine Schrift mit der Ableitung neuer Bahnen für sechs Doppelsterne des Katalogs von D. v. Struve überreicht. Die erhaltenen Elemente sind folgende:<sup>2)</sup>

Stern	U	T	$\Omega$	i	$\pi - \Omega$	e	a	n
OΣ 149	85.9 J.	1915.1	141.2°	31.1°	347.3°	0.460	0.55''	— 4.19°
OΣ 413	93.4 -	1926.9	105.3	58.8	139.1	0.602	0.51	— 3.85
OΣ 387	110.1 -	1916.5	150.9	43.9	99.1	0.139	0.54	— 3.27
OΣ 4	135.2 -	1967.9	16.6	61.0	284.1	0.506	0.53	— 2.66
OΣ 20	136.2 -	1901.4	103.7	16.1	167.8	0.416	0.48	— 2.64
OΣ 489	198.4 -	1945.0	46.0	45.0	117.5	0.434	1.10	— 1.82

Die Positionen dieser Sterne für 1889.0 sind:

Stern	Rectascension	Declination	Größe
OΣ 149	6 <sup>h</sup> 29.5 <sup>m</sup>	+ 29° 22'	6.5—9.0
OΣ 413	20 43.1	+ 36 5	5.0—6.3
OΣ 387	19 44.6	+ 35 2	7.2—8.2
OΣ 4	0 10.9	+ 35 52	7.4—8.1
OΣ 20	0 48.9	+ 18 35	5.9—7.0
OΣ 489	23 4.4	+ 74 47	5.2—7.5

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2955, S. 37.

2) Dief. Bd. 123, Nr. 2940, S. 185.

Als definitiv können indessen diese Elemente noch nicht betrachtet werden.

Der Doppelstern  $\gamma$  in der nördlichen Krone, dessen Duplicität Struve 1826 entdeckte, hat nach Celoria folgende Bahnelemente: 1)

$$\begin{aligned} T &= 1840.508 \\ \Omega &= 113.47^{\circ} \\ \pi - \Omega &= 250.68 \\ i &= 81.66 \\ e &= 0.34827 \\ a &= 0.63103 \\ U &= 85.276 \text{ Jahre.} \end{aligned}$$

Für den Doppelstern bei  $\Sigma$  2091, den Baron Dembowski 1869 entdeckt hat, findet J. E. Gore 2)

$$\begin{aligned} T &= 1890.07 \\ \Omega &= 128^{\circ} 10' \\ \pi - \Omega &= 238.26 \\ i &= 21^{\circ} 25' \\ e &= 0.7352 \\ a &= 1.10'' \\ n &= -1.7521^{\circ} \\ U &= 205.46 \text{ Jahr} \end{aligned}$$

Der Doppelstern  $\Sigma$  228, der seit der Entdeckung durch Struve im Jahr 1829 einen Bogen von ungefähr  $120^{\circ}$  beschrieben hat, besitzt nach J. E. Gore nachstehende (provisorische) Bahnelemente 3)

$$\begin{aligned} T &= 1906.03 \\ \Omega &= 84^{\circ} 49' \\ \pi - \Omega &= 51.36 \\ i &= 70.59 \\ e &= 0.5311 \\ a &= 0.98'' \\ n &= +4.057^{\circ} \\ U &= 88.73 \text{ Jahr} \end{aligned}$$

1) Astron. Nachr. Bd. 121, Nr. 2904, S. 277.

2) Dief. Bd. 122, Nr. 2928, S. 429.

3) Monthly Notices of the Roy. Astr. Soc. Dec. 1889; Nature XLI, p. 256.

Seine Position für 1890 ist Rectasc.  $2^h 7^m$ , Decl.  $+46^\circ 58'4''$ , die Componenten sind 6.7. und 7.6. Größe.

$\mu$  im Herkules, ein gelber Stern von der Größenclasse 3.8, hat einen Begleiter  $\mu^1$  von 9.5. Größe im Abstand von etwa  $32''$ , welcher, wie Alban Clark 1856 gefunden, wieder einen Begleiter 10.5. Größe in  $1.8''$  Entfernung hat. Alle drei Sterne haben gemeinsame Eigenbewegung, bilden also wahrscheinlich ein physisches System. Für das enge Doppelsternpaar giebt Celoria folgendes Elementensystem:<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} T &= 1839.585 \\ \Omega &= 63.38^0 \\ \pi - \Omega &= 182.05 \\ i &= 65.18 \\ e &= 0.14853 \\ a &= 1.28077'' \\ U &= 40.65 \text{ Jahr.} \end{aligned}$$

Den Stern  $\eta$  im Pegasus hat Sir William Herschel 1780 der sechsten seiner Doppelstern-Classen zugeordnet, welche Doppelsterne enthält, deren Componenten 1 bis 2 Bogenminuten Abstand haben. Von Herschel selbst sind keine Messungen dieses Sternes bekannt, wohl aber hat South ihn 1824 beobachtet und den Abstand der Componenten zu  $89.82''$  angegeben. Der Begleiter wird als außerordentlich lichtschwach, von 12. bis 15. Größe bezeichnet. Im vorigen Jahre hat nun S. W. Burnham diesen Stern mit dem 36 zölligen Refractor der Vid-Sternwarte beobachtet und dabei hat sich ergeben, daß der schwache Begleiter selbst ein Doppelstern ist, dessen Componenten einen Abstand von ungefähr  $0.3''$  haben und ohne Zweifel physisch zu einander gehören.<sup>2)</sup>

Der Stern Mizar oder  $\zeta$  im Großen Bären, der mittlere von den drei Sternen 2. Größe im Schwanze dieses Sternbildes, bei welchem in ungefähr 12 Bogenminuten Abstand der für gute Augen leicht erkennbare Stern 5. Größe Alkor oder das Reiterchen steht, ist bekanntlich ein leicht trennbarer Doppelstern mit einem Begleiter 4. Größe in 15 Secunden Abstand. Aus den photographischen Aufnahmen des Spec-

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2949, S. 349.

2) Dieb. Nr. 2933, S. 75.

trums des Mizar geht nun hervor, daß der Hauptstern selbst doppelt, daß also Mizar ein dreifacher Stern ist. Bei der Untersuchung von 70 Photographien, welche Miß A. C. Maury, eine Nichte des Dr. Draper, in ebensoviel Nächten vom 27. März 1887 an auf der Sternwarte des Harvard-College in Cambridge, Massachusetts, erhalten hatte, fand nämlich Prof. C. E. Pickering<sup>1)</sup> die K-Linie des Mizar-spectrums (Wellenlänge  $393.7 \mu\mu$ ) doppelt am 29. März 1887, 17. Mai, 27. und 28. August 1889, während sie zu andern Zeiten entweder etwas verwaschen oder scharf und deutlich einfach erschien. Die genauere Prüfung führte Pickering zu der Ansicht, daß seit dem 27. März 1887 die Verdoppelung in Zwischenzeiten von 52 Tagen eingetreten sei und daß einige Tage vor und nach der Verdoppelung die K-Linie ein verschwommenes Aussehen gezeigt habe. Darauf hin erwartete Pickering, die Verdoppelung der Linie K am 18. Oktober und 8. Dezember 1889 zu erkennen. Die erstere Voraussage traf indessen nicht vollständig ein, die Linie war bloß verschwommen; aber es war dabei in Betracht zu ziehen, daß der Stern am 18. Oktober ziemlich tief stand und daß daher nicht wie gewöhnlich vier Prismen zur Erzeugung des Spectrums in Anwendung kommen konnten, sondern bloß drei. Am 8. Dezember aber war auf drei Photographien die Verdoppelung unzweideutig zu erkennen und es kann daher an der Periodicität der Erscheinung nicht gezweifelt werden. Auch scheinen die Wasserstofflinien des Mizar-spectrums etwas breiter zu sein, wenn K doppelt, als wenn diese Linie einfach ist, und einige andere Linien verdoppeln sich gleichzeitig mit K.

Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Pickering an, daß der hellere Stern des Sternpaares Mizar aus zwei nahe bei einander stehenden Sternen von ungefähr gleicher Helligkeit besteht. Nähert sich der eine derselben der Erde, so werden die Linien seines Spectrums gegen das Violett verschoben, der andere bewegt sich dann in entgegengesetzter Richtung und die Linien seines Spectrums rücken nach dem Roth hin. Dadurch wird jede Linie in zwei aufgelöst. Befinden sich dagegen die beiden Componenten in dem Theile der Bahn, welcher ungefähr

1) American Journal of Science, January 1890.

rechtwinklig zur Richtungslinie nach der Erde oder zum Visionsradius steht, so bewegen sie sich senkrecht zu dieser Linie und ihre Spectren lagern sich über einander, die einzelnen Linien erscheinen dann einfach. Die Umlaufszeit setzte Pickering zuerst auf 104 Tage fest. In einer späteren Veröffentlichung vom 11. Jannar 1890 weist er darauf hin, daß weitere Beobachtungen eine Umlaufszeit von 52 Tagen und eine merklich elliptische Form der Bahn wahrscheinlich machen.<sup>1)</sup>

Uebrigens zeigen auch die Spectra von  $\beta$  im Fuhrmann und  $b$  im Schlangenträger ganz ähnliche Erscheinungen. Für den ersteren glaubt Pickering eine nahezu kreisförmige Bahn von 8 Millionen engl. Meilen (13 Mill. Kilom.) Halbmesser und eine Umlaufszeit von 4 Tagen annehmen zu dürfen; die Massen der beiden Componenten findet er 0.1 und 0.2 der Sonnenmasse.

Der veränderliche Stern Algol.<sup>2)</sup> — Der Lichtwechsel dieses Sternes und einer kleinen Anzahl anderer hat bekanntlich die Eigenthümlichkeit, daß die Veränderungen der Helligkeit auf einen kleinen Bruchtheil der an sich kurzen Periode des Lichtwechsels beschränkt sind. Beim Algol beträgt diese Periode 68.81 Stunden; aber während des größten Theiles dieser Zeit behält er dieselbe Helligkeit 2. Größe, die Lichtab- und Zunahme erfolgt in 9.15 Stunden und nur etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang beharrt er im Zustande geringster Helligkeit 4. Größe. Die eine der beiden Hypothesen, welche man zur Erklärung des Lichtwechsels der veränderlichen Sterne heranzuziehen pflegt, daß nämlich auf der einen Seite des rotirenden Körpers sich dunkle Ablagerungen nach Art der Sonnenflecke befinden, scheint beim Algol durch die Beschaffenheit seines Spectrums ausgeschlossen. Dieses Spectrum gehört nämlich dem Vogel'schen Typus Ia an. Nach den Untersuchungen im letzten Jahrzehnt sind wir aber zu der Annahme berechtigt, daß die Sterne dieses Typus sich im Zustande höchster Glühhitze befinden, daß daher an Ablagerung von Abkühlungsproducten auf ihrer Oberfläche nicht zu denken ist. Nach der anderen, speciell für die Veränderlichen des Algoltypus berechneten Hypothese wird der leuchtende Stern umkreist von einem dunkeln Begleiter, der ihn bei

1) Nature XLI, p. 403.

2) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2947.

jedem Umlauf einmal auf kurze Zeit theilweise verdeckt, ähnlich wie bei einer partiellen Sonnenfinsterniß der Mond die Sonne verdeckt. Wenn nun die beiden Weltkörper, der leuchtende und der dunkle, nicht zu sehr an Masse verschieden sind, so wird nicht bloß der letztere, sondern auch der erstere sich bewegen; die Richtung dieser Bewegung wird aber zur Periode des Lichtwechsels in einer einfachen Beziehung stehen, sie wird nämlich nach dem Minimum entgegengesetzt derjenigen vor dem Minimum sein.

Nun bietet die Spectralanalyse ein Mittel dar, die Bewegung eines Sternes in Richtung der Gesichtslinie zu erkennen. Jenachdem nämlich diese Bewegung auf uns zu oder von uns weg gerichtet ist, erfahren die Linien des Sternspectrums eine Verschiebung nach der Seite des Violett oder nach der des Roth. Die im Jahre 1873 von Vogel angestellten Versuche, durch direkte spectroscopische Beobachtungen eine Bewegung am Algol wahrzunehmen, führten indessen nur zu dem Ergebniß, daß Algol keine auffallend große Bewegung haben könne, und auch aus späteren Beobachtungen in Greenwich hat sich keine Bewegung des Algol ergeben.

Es ist aber in der gleichzeitigen photographischen Aufnahme des Sternspectrums und des Spectrums einer festen Lichtquelle ein Mittel geboten zum Nachweis der Verschiebung der Linien des ersteren Spectrums, das ungleich empfindlicher und zuverlässiger ist als die Beobachtung mit dem Auge. Vgl. dieses Jahrb. XXIV, S. 60 u. f. Auch sind in der That auf dem astrophysikalischen Observatorium bei Potsdam bereits im Winter 1888/89 drei Aufnahmen des Algol-Spectrums gelungen, „aus denen schon unzweifelhaft soviel hervorging, daß Algol vor einem Minimum sich von der Sonne entfernt, nach dem Minimum derselben sich nähert, wie das der Fall sein muß, wenn ein dunkler Körper sich vor Algol schiebt oder vielmehr letzterer hinter jenen.“ Dieses Ergebniß wurde bestätigt durch drei besonders gelungene Aufnahmen von Vogel und Scheiner im November 1889. Aus den Messungen der künstlichen Wasserstofflinie  $H\gamma$  und der gleichen stark verbreitert, aber mit deutlichen Intensitätsmaximum im Algol-Spectrum auftretenden Linie ergaben sich als Mittel der auf die Quadraturen reducirten Bewegungen:

vor dem Minimum  $+ 5.3$  geogr. Meilen

nach  $= \quad = \quad - 6.2 \quad = \quad =$

in der Secunde, woraus für die von der Sonne abgewendete Bewegung des Systems sich  $0.5$  Meilen und für die Geschwindigkeit des sichtbaren Sternes in seiner Bahn  $5.7$  Meilen in der Secunde ergaben. Natürlich sind diese Zahlwerthe nur als erste Annäherungen zu betrachten. Mit der Bahnbewegung von  $5.7$  Meilen, der aus dem Lichtwechsel sich ergebenden Umlaufszeit und der Helligkeit zur Zeit des Maximums und Minimums erhält man unter Voraussetzung einer Kreisbahn folgende Werthe für die Hauptelemente des Systems:

Durchmesser des Hauptsternes  $= 230\,000$  Meilen

" " Begleiters  $= 180\,000 \quad =$

Entfernung der Mittelpunkte  $= 700\,000 \quad =$

Bahngeschwindigkeit des Begleiters  $= 12.0 \quad =$

Massen beider Körper  $= \frac{4}{9}$  und  $\frac{2}{9}$  der Sonnenmasse.

„Dabei ist noch vorausgesetzt, daß die Körper gleiche Dichte besitzen, daß also ihre Massen in demselben Verhältniß stehen wie ihre Volumina. „Zur Berechnung der Durchmesser ist nicht die aus der Lichtcurve unsicher zu bestimmende äußerste Grenze der Dauer der Verfinsternung zu Grunde gelegt, sondern es sind die Punkte der Curve genommen worden, an welchen die Krümmung merklicher zu werden beginnt. Die Zwischenzeit für diese Punkte ist 6 Stund. 30 Min. Jedenfalls hat man sich die Körper mit mächtigen Atmosphären umgeben zu denken, von denen diejenige des Hauptsternes eine große Leuchtkraft besitzt, die des mehr abgekühlten Begleiters eine starke Absorptionsfähigkeit. Die kaum merkliche Biegung der Lichtcurve zu Anfang und zu Ende läßt sich recht wohl durch die Ueberdeckung der Atmosphären erklären, und mit der äußersten bisher aus der Lichtcurve abgeleiteten Dauer der Verfinsternung von 9 Stund. 45 Min. (nach Scheiner) ergeben sich für die Atmosphären Höhen von  $54\,000$  und  $42\,000$  Meilen. Der geringste Abstand der Atmosphären beider Körper würde demnach  $400\,000$  Meilen sein.“

Ähnliche Verhältnisse, wie sie uns hier entgegentreten, sind allerdings nirgends andernwärts bekannt, und es entsteht die Frage, ob ein solches System von zwei nahe bei einander stehenden, an Größe nicht allzuverschiedenen Körpern stabil sein kann. „In-  
dessen haben vorläufige, von anderer Seite und hier ausgeführte



Rechnungen dargethan, daß die bei der großen Nähe der Körper auftretenden Abweichungen von der Kugelgestalt zu gering sind, um einen Einfluß auf die Lichtcurve auszuüben, und daß aus demselben Grunde ein solches System als stabil zu betrachten ist.“

„Auch vom Standpunkte des Astrophysikers stellen sich Schwierigkeiten in den Weg. Es ist nicht leicht, sich zwei in so großer Nähe befindliche Körper von nahezu derselben Größe zu denken, von denen sich der eine in höchster Glühhitze, der andern im Stadium starker Abkühlung befindet.“ Es ist indessen nicht nöthig, sich den Begleiter als dunkel zu denken; „er kann im Gegentheil sich noch im Glühzustande befinden und selbstleuchtend sein, wenn nur sein Glanz relativ zu dem des Hauptsternes gering und etwa unter  $\frac{1}{80}$  gelegen ist. Im andern Falle müßte sich der Umlauf um den Hauptstern in der Lichtcurve, die in Folge der sehr zahlreichen photometrischen Beobachtungen über den Lichtwechsel Algols schon große Genauigkeit besitzt, ergeben haben.“

Dr. J. Wilsing hat näher untersucht, <sup>1)</sup> welchen Einfluß die Lichtphase des Begleiters und die durch die große Nähe beider Körper und ihre geringe Dichte erzeugte Abweichung von der Kugelgestalt auf die den erfahrungsmäßig festgestellten Helligkeitswechsel darstellende Lichtcurve ausüben. Im Bezug auf den constanten Theil der Lichtcurve zeigt sich nun, daß weder die von der Phase des Begleiters, noch die von der Deformation des Hauptsternes herrührenden Schwankungen der Gesamthelligkeit merkliche Beträge erhalten. Ist das Helligkeitsverhältniß von Begleiter und Hauptstern nicht größer als 1 : 50, so daß die Verdeckung des ersteren bei seiner oberen Conjunction nicht wahrgenommen werden kann, so bleibt die scheinbare Helligkeit des Systems, ausgenommen in der Nähe der unteren Conjunction des Begleiters, soweit es die Genauigkeit der Beobachtungen verlangt, constant. Was aber den veränderlichen Theil der Curve anlangt, so giebt die Rechnung allerdings zu geringe Helligkeiten bei Beginn der Verfinsterung und zu große in der Nähe des Minimums; diese Abweichungen erklären sich indessen aus einer ungleichförmigen Intensitätsvertheilung auf der Scheibe des Hauptsternes, wie dies auch bei der Sonne der Fall ist, und durch die Absorption in einer Atmosphäre, welche den Be-

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2960, S. 121.

gleiter umgiebt. Das Gesammtresultat seiner Untersuchung faßt Wilking in den Sätzen zusammen: „Die Konsequenzen, welche sich aus dem Vogel'schen System ergeben, führen zu keinem Widerspruch mit den beobachteten Erscheinungen. Die letzteren lassen sich vielmehr durch die Annahme nur solcher Hypothesen, welche auch für die Sonne Gültigkeit besitzen, in ihren Einzelfällen vollständig erklären.“

Spica. Sowie beim Algol haben auch bei dem Hauptstern ( $\alpha$ ) im Sternbild der Jungfrau oder Spica die spectroscopischen Beobachtungen zu der Erkenntnis geführt, daß dieser Stern einen dunkeln Begleiter besitzt.<sup>1)</sup> Das Spectrum desselben gehört dem Vogel'schen Typus Ia an und zeigt breite verwischene Wasserstofflinien. Zwei Aufnahmen im April 1889 hatten in guter Uebereinstimmung eine ungewöhnlich starke Verschiebung nach dem Violett, eine dritte, 2 Tage nach der zweiten, aber hatte eine starke Verschiebung nach dem Roth ergeben. Aus diesem und einer Anzahl Aufnahmen im April 1890 ergab sich dann für die Umlaufszeit 4 Tage 0.3 Stunden und für die größte Geschwindigkeit in der Gesichtslinie 12 Meilen. Wenn die Bahnebene nicht stark gegen die Gesichtslinie geneigt und 12 Meilen als die Geschwindigkeit in der Bahn zu betrachten ist, so wird der beobachtete Stern 660000 Meilen vom Schwerpunkt des Systems entfernt sein, und wenn der Begleiter gleich groß und also auch gleich weit vom Schwerpunkt entfernt ist, so wird die Masse jedes der beiden Körper 1.2 der Sonnenmasse betragen. Bei einer Parallaxe von 0.2'' würde die größte Entfernung beider Sterne nur 0.13'' betragen, sie würden also auch in den stärksten Fernrohren nicht zu trennen sein.

Auch bei  $\beta$  im Orion, Rigel, ist eine periodische Bewegung wahrscheinlich; die Aenderungen sind aber nur gering und ihrem Betrag nach nicht sicher bestimmbar.

Zur Erklärung der langsamen Lichtschwankungen der meist der III. Vogel'schen Spectralclasse angehörigen rothen veränderlichen Sterne hat Alinkersues 1865 auf Ebbe- und Flutherscheinungen hingewiesen, welche bei Doppelsternen durch gegenseitige Anziehung in den Atmosphären hervorgerufen werden. Diese Hypothese ist wenig beachtet wor-

1) Sitzungsber. d. Berl. Akad. v. 24. April 1890, S. 401.

den, wohl weil man bis vor Kurzem die Existenz so enger Doppelsterne für unwahrscheinlich hielt. Nach der Entdeckung des Algol-systemes ist dieses Bedenken nicht mehr begründet und es hat deshalb Dr. Wilking die Klinkersues'sche Hypothese weiter verfolgt<sup>1)</sup> und an einem speciellen Beispiel erläutert, wobei er zu dem Resultate gelangt, daß, wenn auch diese Hypothese wenig geeignet erscheint, die irregulären Lichtschwankungen mancher Veränderlichen befriedigend zu erklären, deren Ursache besser in einer periodisch auftretenden Fleckenbildung gesucht wird, sie doch zur Erklärung der gesetzmäßiger verlaufenden Helligkeitsschwankungen der Sterne der III. Spectralclassse die gleiche Beachtung verdient, wie Zöllner's sogenannte Schladentheorie.

Ueber die Sternspectra vom ersten Typus hat Dr. J. Scheiner in Potsdam auf Grund photographischer Aufnahmen Untersuchungen veröffentlicht,<sup>2)</sup> aus denen hervorgeht, daß die photographische Methode nicht nur bei Messung der Linienverschiebungen zur Erkennung der Bewegung der Sterne in Richtung der Gesichtslinie (vgl. den vorigen Jahrg. dieses Jahrb., S. 69, sowie das in diesem Jahrg. über den veränderlichen Stern Algol Berichtete) eine Genauigkeit ermöglicht, wie sie bei Beobachtung mit dem Auge nicht erreichbar ist, sondern daß in fast noch höherem Maße auch die Sicherheit der Untersuchung des Details der Sternspectra durch diese Methode erhöht worden ist. Die Genauigkeit der Wellenlängen der Sternspectra beträgt bei der photographischen Methode ungefähr das Zwanzigfache derjenigen bei directer Beobachtung und kommt etwa der in den letzten Jahren beim Sonnenspectrum erreichten gleich. Außerdem hat Scheiner zeigen können, daß auch für den bisher nur wenig untersuchten Theil des Spectrum's von der Linie F bis H die aus den Beobachtungen des Theiles von C bis F abgeleitete Vogel'sche Classification der Sternspectra<sup>3)</sup> in vollem Umfange gültig ist, und daß sich zwischen den verschiedenen Spectralclassen durch passende Wahl der Objecte ein continuirlicher Uebergang nachweisen läßt, wie er nach den physikalischen Grundlagen dieser Classification nothwendig vorhanden sein muß.

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2960, S. 131. 1890, S. 143.

2) Sitzungsber. d. Berliner Akad. d. W. 13. Febr.

3) Vgl. dieses Jahrb. XX, S. 74.

In den Spectren des Typus Ia treten die Wasserstofflinien sehr breit und verwaschen auf, die etwa vorhandenen Metalllinien aber nur sehr zart, so daß sie in einzelnen Fällen nur durch gruppenweise Vereinigung sichtbar werden. Eine Ausnahme bilden nur zwei Linien, deren Wellenlänge Scheiner zu  $448\cdot14$  und  $447\cdot14 \mu\mu$  bestimmte, und von denen die erste wahrscheinlich mit der Magnesiumlinie  $448\cdot141 \mu\mu$  des Sonnenspectrums identisch ist, während es zur zweiten Linie keine entsprechende im Sonnenspectrum giebt. In den Spectrum von  $\beta$  und  $\epsilon$  des Orion und  $\beta$  des Perseus kommen diese Linien nebeneinander vor, während Scheiner anderwärts nur eine fand. Wenn nun diese Linien die einzigen neben den Wasserstofflinien vorhandenen sind, so richtet sich ihr Aussehen nach dem der letzteren: je mehr diese breit und verwaschen erscheinen, desto mehr auch jene. Beim Auftreten noch anderer Metalllinien, und zwar besonders von Eisenlinien, erscheinen dagegen auch jene beiden fein und scharf gleich den übrigen. „Der Magnesiumdampf und der der Linie  $447\cdot14 \mu\mu$  entsprechende unbekannte Stoff treten also bereits in einem früheren Uebergangsstadium der Sterne in denjenigen Zustand über, wie ihn der Wasserstoff erst dann annimmt, wenn die Metalllinien zahlreich und stark werden, mit anderen Worten wenn die Abkühlung soweit vorgeschritten ist, daß der zweite Spectraltypus erreicht wird.“

Die bisher noch nie beobachtete Linie  $447\cdot14 \mu\mu$  hat Scheiner mit einer einzigen Ausnahme ( $\beta$  im Perseus) nur in den Spectren der Sterne der ersten Spectralclasse des Orion, und zwar in sämtlichen, nämlich  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  und  $\zeta$  gefunden. Nicht unwahrscheinlich ist, daß mit ihr eine von Copeland im Spectrum des Orionnebels gefundene Linie  $447\cdot6 \mu\mu$  identisch ist, da die Bestimmung der Wellenlänge derselben innerhalb der Grenzen  $\pm 0\cdot5 \mu\mu$  durchaus unsicher ist.

„Der durch das gemeinsame Auftreten dieser sonst augenscheinlich nur selten vorkommenden Linie documentirte physikalische Zusammenhang zwischen den genannten Orionsternen würde hiermit auch auf den Orionnebel auszudehnen sein. Die Entfernung des letzteren wäre danach entgegen früheren Vorstellungen noch viel kleiner zu schätzen, als es nach den neuesten Untersuchungen von Huggins bereits zu geschehen hätte, welche einen Zusammenhang der Sterne des Trapezes mit dem Nebel wahr-

scheinlich gemacht, jedenfalls nachgewiesen haben, daß in ihrer nächsten Umgebung die Nebelmaterie in verdichtetem Zustande vorhanden ist."

In den Spectren der Classe Ib sind Wasserstoff-, wie auch die anderen Linien von nahezu gleicher Breite und im Vergleich zu dieser ungewöhnlich scharf begrenzt; sie sind etwa dreimal so breit wie die Wasserstofflinien des Typus IIa bei ungefähr gleicher Verwaschenheit. Scheiner sucht dies durch die Annahme verhältnißmäßig schwacher und stark abgekühlter Atmosphären oder, was auf dasselbe hinauskommt, sehr ausgedehnter aber sehr wenig dichter Atmosphären zu erklären. Die Linien eines glühenden Gases sind nämlich im Emissions- wie im Absorptionsspectrum um so breiter und verwaschener, je mehr der Druck oder die Dichte des Gases steigt. Nach dem Kirchhoffschen Satze muß ferner die Absorption um so kräftiger werden, je niedriger die Temperatur des glühenden Gases im Verhältniß zur Temperatur der Lichtquelle wird, welche das continuirliche Spectrum liefert. Ob bei Temperaturänderungen der Gase auch die Breite der Linien geändert wird, ist nicht bekannt, da sich der Einfluß der Temperatur nicht streng von demjenigen von Druck und Dichte trennen läßt.

Die Spectra des Typus Ib sind aber auch noch interessant durch das Auftreten vieler Linien, die sich der völlig abweichenden Intensitätsverhältnisse wegen nicht mit Sicherheit mit solchen des Sonnenspectrums identificiren lassen. Am linienreichsten ist das Spectrum des Atair ( $\alpha$  im Adler), das bisher zur Classe Ia gerechnet wurde, den photographischen Aufnahmen nach aber entschieden dem Typus Ib angehört. Scheiner führt 62 Linien in diesem Spectrum auf, deren Wellenlängen er bestimmt hat, darunter 29 dem Eisen angehörige; die Intensitäten dieser Eisenlinien entsprechen aber durchaus nicht denjenigen auf der Sonne. So haben die Linien 427.217, 432.622, 436.805, 440.500, 445.081  $\mu$  im Atair-Spectrum nur die Intensität 1, wobei die Stärke der Absorption von 1 bis 6 wächst, während dieselbe im Sonnenspectrum die Werthe 9, 10, 7, 8, 6 hat, wobei die Scala von 1 bis 10 geht. Dazu kommt noch, daß eine Anzahl der stärksten Eisenlinien im Spectrum des Atair ganz fehlt. Es muß also auf diesem Sterne der Eisendampf in einem von den Verhältnissen auf der Sonne durchaus abweichenden Temperaturzustande

vorhanden sein, „ein Resultat, welches sich mit dem aus dem Aussehen der Linien gewonnenen vollständig deckt.“

Eine bisher unbekannte Erscheinung zeigen die Wasserstofflinien vieler Sterne des Typus Ia; sie sind in der Mitte nicht dunkel, vielmehr findet dort eine merkliche Lichtwirkung statt, die bisweilen so weit geht, daß z. B. bei  $\zeta$  im Orion die sehr breiten und verwaschenen Linien sich kaum mehr von dem continuirlichen Spectrum abheben. Man hat hier einen Uebergang zu den bisher ganz isolirt dastehenden Spectren des Typus Ic, in denen die Wasserstofflinien und die Linie D<sub>3</sub> hell auftreten, und durch passende Wahl der Individuen läßt sich zwischen Ic und Ia eine ähnliche Brücke bilden, wie zwischen Ia und IIa. Wie in diesem Falle erklärt sich auch zwischen Ic und Ia der Uebergang durch den allen Sternen gemeinsamen Proceß der Abkühlung, und wir werden dadurch zu dem Schlusse geführt, „daß der Typus Ic dem Anfangsstadium der Sternentwicklung noch näher steht als Ia.“

Die wahrscheinlichste Erklärung für die erwähnte Aufhellung der Wasserstofflinien, deren Extrem der Typus Ic bildet, findet Scheiner in der Annahme, daß die betreffenden Sterne von ausgedehnten Atmosphären von Wasserstoff und dem zu D<sub>3</sub> gehörigen Stoffe umgeben sind, und daß das Emissionspectrum des Wasserstoffes von denjenigen Theilen der Atmosphäre, die von uns aus gesehen außerhalb der Sternscheibe liegen, das Absorptionsspectrum des mittleren Theiles überlagert und hierbei die sonst dunkeln Linien aufhellt oder sogar bei genügender Ausdehnung der Atmosphäre überstrahlt.

Einen directen Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung erkennt Scheiner in den photographischen Aufnahmen des Spectrums von  $\gamma$  in der Cassiopeja, des hervorragendsten Vertreters des Typus Ic. Bei einer sehr ausgedehnten Atmosphäre muß nämlich die Dichtigkeit in den äußeren, für die Emission wirksamsten Theilen viel geringer sein als in den inneren Theilen. Die Hauptmenge des Lichtes in einer hellen Linie wird also von einem Gase geringerer Dichtigkeit als der mittleren geliefert und nur ein kleiner Theil von einem Gase größerer Dichte. Der erste Theil giebt nur eine schmale Linie, der zweite eine verbreiterte; mithin ist das Intensitätsverhältniß zwischen Mitte und Rand der Linie ein anderes, als bei der Absorp-

tionslinie, bei welcher dieses Verhältniß einem Gase von mittler Dichte entspricht. Dieser Unterschied äußert sich derart, daß die äußeren verbreiterten Theile der Linie verhältnißmäßig sehr schwach sind, so daß scheinbar die Emissionslinie schmaler ist als die Absorptionslinie; letztere kann also nicht vollständig von der ersteren überdeckt werden. So ist es thatsächlich bei der hellen Linie im Spectrum von  $\gamma$  in der Cassiopeja; andere Sterne des Typus Ic sind dem Spectrographen nicht zugänglich.

Edward C. Pickering hat auf neun Sterne des südlichen Himmels aufmerksam gemacht,<sup>1)</sup> deren Spectrum helle Linien enthält und demjenigen der Sterne gleicht, welche vor längerer Zeit Wolf und Rayet im Sternbild des Schwanes entdeckt haben; vgl. dieses Jahrb. VI, S. 47. Die Erkenntniß dieser Thatsache verdankt derselbe der Untersuchung von ungefähr 400 Photographien südlicher Sterne, welche S. J. Bailey im Mai und Juni 1889 in der Nähe von Chosica in Peru mit einem Bache-Teleskop von 8 Zoll Oeffnung und 44 Zoll Brennweite erhalten hat. Außer diesen neun Sternen fand er auch zwei Sterne des dritten und zwei des vierten Secchi'schen Typus. Der eine dieser letzteren (Rectasc.  $12^h 18.0^m$ , Decl. —  $48^{\circ}43'$ , 6.4. Größe) ist in Gould's Argentinischem Katalog nicht angegeben, weil in der Zeit von 1871 bis 1875 kein Stern an der betreffenden Stelle sichtbar war, trotzdem daß diese Gegend zu sieben verschiedenen Malen durchmustert wurde, um alle Sterne bis zur Größe 7.3 aufzuzeichnen.<sup>2)</sup> Dieser Stern ist also ohne Zweifel veränderlich.

Auch bei dem Stern, dessen Position (für 1875) Rectasc.  $4^h 36.2^m$ , Decl. —  $38^{\circ}29'$  ist, fand Pickering auf einer Bailey'schen Photographie die Wasserstofflinien G und h im Spectrum hell. Der Photographie nach hat dieser Stern dieselbe Helligkeit, nämlich 7.5. Größe, wie der Stern Nr. 1077 des Gould'schen Katalogs; da aber der erstere ein rother Stern ist, so war seine Helligkeit für das Auge wahrscheinlich noch bedeutender. Ocularbeobachtungen vom 20. und 21. Februar 1890 in Cambridge, Massachusetts, zeigten ihn aber von ungefähr 10.5. Größe. Er dürfte daher ebenfalls zu den Verän-

1) Astron. Nachr. Bd. 123, Nr. 2934, S. 95.

2) Dies. Nr. 2946, S. 287.

berlichen Sternen, und zwar zu denjenigen von langer Periode wie  $\alpha$  im Walfisch, R in der Hydra, R im Löwen u. s. w. gehören. Die hellen Wasserstofflinien scheinen um die Zeit der größten Lichtstärke photographirt zu sein.<sup>1)</sup>

Auch Copeland hat auf mehrere südliche Sterne mit hellen Spectrallinien aufmerksam gemacht.

Der Apex der Sonnenbahn. — Eine neue Bestimmung dieses Apex oder desjenigen Punktes am Himmel, auf welchen hin zur Zeit die Bewegung des Sonnensystems gerichtet ist, hat Lewis Boss veröffentlicht.<sup>2)</sup> Dieselbe gewinnt dadurch eine besondere Bedeutung, daß Boss wesentlich neues Material verwandt hat, indem unter den 253 Sternen, deren Bewegungen er bei dieser Untersuchung in Betracht gezogen hat, nur 49 sich befinden, welche schon früher bei ähnlichen Untersuchungen benutzt worden sind. Sämmtliche Sterne, deren Eigenbewegungen berücksichtigt worden sind, gehören übrigens einer  $4^{\circ}20'$  breiten Zone an, deren mittlere Declination  $3^{\circ}$  nördlich ist.

Die Berechnungsmethode ist im Wesentlichen die von Airy angegebene. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt, und es bedeutet dabei A die mittlere Größe der in Rechnung gezogenen Sterne, B den mittleren Werth ihrer Eigenbewegung in einem Jahrhundert, C den größten Winkelwerth der Sonnenbewegung in 100 Jahren, betrachtet aus der Einheit der Entfernung, d. h. von einem Stern 6. Größe aus,  $\alpha$  die Rectascension und  $\delta$  die Declination des Apex der Sonnenbewegung.

Bei Ausschluß von 5 Sternen mit größerer Eigenbewegung als  $100''$  im Jahrhundert erhielt Boss folgende Resultate:

	A	B	C	$\alpha$	$\delta$
Erste Reihe	6.6	21.9"	12.39"	280.4 <sup>0</sup>	+42.8
(135 Sterne}					
Zweite Reihe	8.6	20.9	13.73	285.7	+45.1
(144 Sterne}					
Beide Reihen	7.6	21.4	13.09	283.3	+44.1
combinirt}					
Wahrscheinl. Fehler	—	—	$\pm 1.00$	$\pm 6.9$	$\pm 3.2$

1) Astron. Nachr. Bd. 124, Nr. 2962.

2) Astronomical Journal, Nr. 213; Nature XLI, p. 548.



Bei Ausschluß der Sterne mit Eigenbewegungen über  $40''$  in 100 Jahren ergab sich:

	A	B	C	$\alpha$	$\delta$
Einzige Reihe (253 Sterne)	7.7	17.80"	10.58"	288.7°	+51.5°
Wahrscheinl. Fehler	—	—	$\pm 0.60$	$\pm 7.2$	$\pm 3.2$

Diese Ergebnisse weichen allerdings von denjenigen ab, welche vor einigen Jahren Ludwig Struve veröffentlicht hat; vgl. dieses Jahrb. XXIV, S. 57. Struve giebt nämlich für den Apex die Coordinaten  $\alpha = 273.3^\circ$ ,  $\delta = +27.3^\circ$ . Indessen hat Vogß mit Benutzung der gegenwärtigen Declinationen der „American Ephemeris“ nachgewiesen, daß Struve's Werth für die Declination um  $10.4^\circ$  zu vergrößern ist, so daß  $\delta = +37.7^\circ$  sein würde, was mit den obigen Werthen besser im Einklang ist.

Als wahrscheinliche Coordinaten des Apex sind nach Vogß  $\alpha = 280^\circ$ ,  $\delta = +40^\circ$

anzusehen. Die Bewegung des Sonnensystems wäre demnach zur Zeit nach einem Punkte im Sternbild der Leier gerichtet, der etwa  $2.4^\circ$  nordöstlich von dem hellen Stern Wega liegt.

Ist schon dieser Punkt nur ziemlich unsicher bekannt, so sind wir doch noch ungleich weniger im Stande, über die Geschwindigkeit der Bewegung des Sonnensystems einigermaßen zuverlässige Angaben zu machen, wie schon im 24. Jahrg. dieses Jahrb. erwähnt worden ist.

### Nebel und Sternhaufen.

Wie auf anderen Gebieten dürfte besonders in der Erforschung der Nebel die astronomische Photographie berufen sein, eine wichtige Rolle zu spielen. Zu welchen überraschenden Aufschlüssen sie hier führt, zeigt sich an dem vielbesprochenen

Nebel in der Andromeda. Die beste Darstellung dieses Objectes bildete bis vor Kurzem eine Zeichnung, welche Trouvelot am 15 zölligen Refractor der Sternwarte zu Cambridge, Massachusetts, entworfen hatte (Fig. 5). Charakteristisch für dieselbe sind namentlich ein Paar dunkle Längsstreifen, die schon früher von Bond entdeckt worden sind. Einen wesentlich andern Anblick gewährt aber das photographische Bild des Nebels, welches im vorigen Jahre Roberts bei einer Belichtungszeit von 4 Stunden erhalten hat (Fig. 6). Der Nebel macht hier fast den

Eindruck des Saturnsystems: eine Reihe von concentrischen, durch dunkle Zwischenräume getrennten Ringen umgiebt einen hellen

Fig. 5.



Nebelknoten, und auf dieses ganze System sehen wir in schräger Richtung. Wir werden so lebhaft erinnert an die Hypothese, welche Kant über die Entstehung unseres Sonnensystems durch Abtrennung der äußeren Schichten aus einer ursprünglich ein-

heitlichen Nebelmasse aufgestellt hat. Auch einzelne Verdichtungen, an Planetenbildungen erinnernd, sind zu erkennen.

Fig. 6.



Ringnebel im Einhorn.<sup>1)</sup> Beim Suchen nach Kometen entdeckte E. E. Barnard im Januar 1883 mit einem

---

1) Aſtron. Nachr. Bd. 122, Nr. 2918, S. 253.

5 zölligen Refractor einen großen verwaschenen Nebel nordwestlich dicht bei dem im Sternbild des Einhorn's liegenden Sternhaufen 1420 des Herschel'schen General-Katalogs. Später erfuhr er, daß Swift denselben bereits 1863 bemerkt habe: doch war derselbe in keinem Katalog verzeichnet. Mit dem 6 zölligen Refractor der Sternwarte der Vanderbilt-Universität hat Barnard später als Ort dieses Nebels für 1860.0 gefunden:

Rectasc. 6 St. 24 Min. 48 Sec., Decl.  $+ 5^{\circ} 7' 9''$ .

Fig. 7.

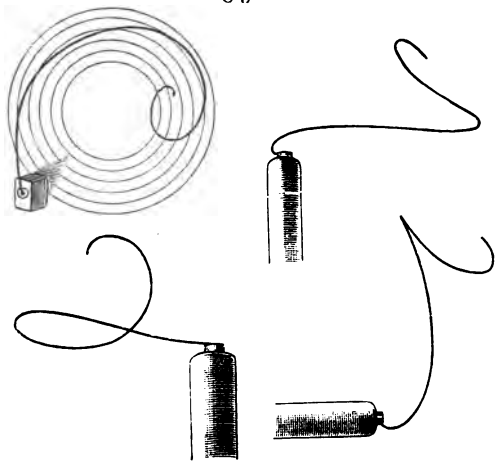


Eine überraschende Entdeckung aber machte Barnard, als er nach Eröffnung der Lid-Sternwarte den Nebel mit dem dortigen 12 zölligen Refractor prüfte. Es zeigte sich nämlich, daß das früher beobachtete Object nur ein heller Knoten in einem ge-

waltigen Nebelring ist, der den Sternhaufen umgiebt. Den äußeren Durchmesser schätzt Barnard auf 40', den inneren auf 20'; das Innere scheint völlig nebelfrei zu sein, die Sterne des Haufens heben sich von dem völlig dunkeln Hintergrund ab. Auf der südöstlichen Seite liegt dicht am Ring ein nebeliger Bogen, anscheinend ein Stück eines andern Ringes.

Uebrigens hat auch Swift bei einem Besuche der Lid-Sternwarte im Januar 1889 den Nebel in gleicher Weise gesehen.

Fig. 8.

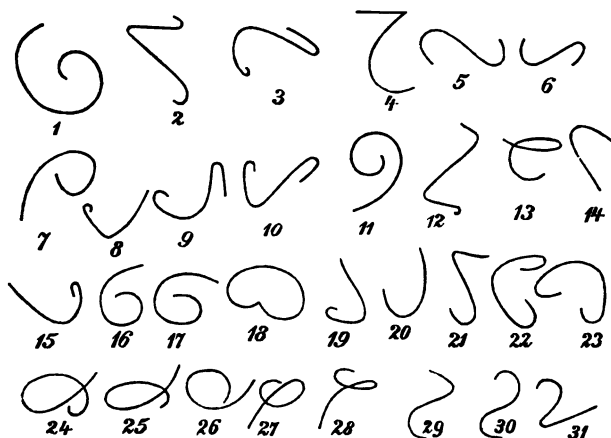


Ueber die helikalischen Nebel oder Spiralnebel hat der Director der Lid-Sternwarte, Edward S. Holden eine Abhandlung veröffentlicht,<sup>1)</sup> in welcher er versucht, aus den Formen, welche die Projectionen dieser Gebilde auf den Hintergrund des Himmels uns erkennen lassen, die wirkliche Lage der einzelnen Theile im Raume von drei Dimensionen zu bestimmen. Aus einer solchen Projection allein kann man allerdings die wahre Gestalt des Nebels nicht finden; wenn es aber gelingt, eine gewundene Linie anzugeben, deren Projectionen sehr verschiedene Formen annehmen kann, und zwar Formen, die wir

1) „Himmel und Erde“, October 1889, S. 1—8.

thatsächlich an Nebeln wahrnehmen, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß diese Linie die wahre Gestalt des Nebels sei, um so größer, je größer die Anzahl der beobachteten Formen ist, die als Projectionen angesehen werden können. Holden giebt nun verschiedene, in Fig. 10 reproducirte Darstellungen einer Drahtspirale, welche, wie er auf experimentellem Wege gefunden hat, sich in jede der in Fig. 9 angegebenen Gestalten projeciren läßt. Die Fig. enthält auch noch einen kreisförmigen Maßstab. Der Durchmesser des kleinsten Kreises dieses Maßstabes beträgt einen Zoll und derjenige eines jeden folgenden ist um 0.2 Zoll größer, als

Fig. 9.



der des vorhergehenden. Die Entfernung der Spitze des Pflockes von der horizontalen Linie, welche auf ihm gezeichnet ist, beträgt einen Zoll für eine jede der verticalen Projectionen. Die Projectionen Fig. 9 wurden dadurch hergestellt, daß das Drahtmodell parallelen Lichtstrahlen ausgesetzt und sein Schatten auf einer Fläche nachgezeichnet wurde. Meist wurde die Spirale mit Zeichnungen von Nebeln verglichen, indem man sie, während ihr Anfangspunkt das Papier nahezu im Kerne des Nebels berührte, so lange hin und her bewegte, bis sich ihre Projection genau mit der Zeichnung des Nebels deckte, während das Auge senkrecht

über der Papierfläche stand. Gewöhnlich muß das Modell für einen Nebel mit  $n$  Zweigen  $n$  mal angewandt werden. „Es hat sich auch nicht ein einziger Fall gefunden, in welchem diese Spirale einem Zweige eines Nebels entsprochen hätte, ohne zugleich einem jeden der übrigen zu entsprechen.“ Die Holden'sche Arbeit enthält dann noch eine speciellere, durch Abbildungen von Nebeln unterstützte Vergleichung der Figuren mit dem tatsächlichen Anblick einer Reihe von Nebeln.

Das Spectrum des Orionnebels ist schon seit längerer Zeit Gegenstand der Untersuchungen von Huggins gewesen, welcher über dieselben am 2. Mai vorigen Jahres der Königl. Gesellschaft in London einen ausführlichen Bericht erstattet hat.<sup>1)</sup> Schon im Jahre 1882 hat er derselben eine Arbeit über das photographische Spectrum dieses Nebels vorgelegt und darin eine neue helle Linie im Ultraviolett mit der ungefähren Wellenlänge  $\lambda = 373.0 \mu\mu$  beschrieben, neben welcher auch noch die früher schon mit dem Auge wahrgenommenen Wasserstofflinien  $H\beta$  und  $H\gamma$  im sichtbaren Theile des Spectrums auftreten. Eine genaue Bestimmung des Charakters und der Wellenlänge jener Linie war nicht möglich, da wegen der Lichtschwäche des Objectes der Spalt des Spectralapparates sehr weit gemacht werden mußte. Am 5. Februar 1888 aber wurde eine Photographie des Nebelspectrums mit engem Spalt erhalten, und auf dieser sind auf der weniger brechbaren Seite jener starken Linie ein Paar weniger auffallende Linien bemerkbar. Auch die continuirlichen Spectra von zweien der vier Sterne im Trapez des Nebels, deren Licht auf den Spalt fiel, sind vorhanden. Diese continuirlichen Spectra werden von wenigstens vier hellen Liniengruppen durchsetzt, und es läßt sich der größte Theil dieser Linien noch auf einige Entfernung von den Sternspectren in das Nebelspectrum hinein verfolgen. Die Wichtigkeit dieser Beobachtung liegt auf der Hand; sie zeigt, daß die Sterne des Trapezes nicht bloß optisch mit dem Nebel verbunden sind, sondern mit ihm in einem physischen Zusammenhange stehen und wahrscheinlich aus der gewaltigen Gasmasse dieses Nebels verdichtet sind. Diese Beobachtung dürfte auch dafür sprechen, daß wir uns die Nebel im Großen und Ganzen in keiner größeren Entfernung

1) Nature XL, p. 405, 429.

vorzustellen haben, als wir solchen Sternen zuschreiben müssen, wenn wir sie allein am Himmel antreffen.

Die erste Gruppe, aus sechs Linien bestehend, liegt zwischen  $\lambda = 411.6$  und  $416.7 \mu\mu$ ; die Linien gehen nicht weit über die continuirlichen Spectra der Sterne hinaus mit Ausnahme von zweien, die auch auf einer im Jahre 1889 erhaltenen Photographie sichtbar sind. Außerdem liegt jenseits  $h$  eine schwächere Gruppe, wahrscheinlich aus vier Linien bestehend, von denen Huggins ziemlich sicher ist, daß sie sich in benachbarte Nebelmassen hineinerstrecken. Die dritte Gruppe von  $\lambda = 389.6$  bis  $382.5 \mu\mu$ , in welcher Huggins zehn Linien zu messen versucht hat, ist nur schwach; aber es unterliegt keinem Zweifel, daß dieselben Linien auch in der benachbarten Nebelmasse vorhanden sind. Dann giebt es noch zwei Linien bei ungefähr  $\lambda = 370.9$  und  $369.9 \mu\mu$ , also etwas stärker brechbar als die im Jahre 1882 beobachtete starke Linie. Wahrscheinlich ist in dieser Gegend eine schwache Gruppe vorhanden, so wie eine andere auf der weniger brechbaren Seite von  $G$ .

Ungünstiges Wetter hinderte 1888 und 1889 die systematische Fortsetzung der Arbeit; doch erhielt Huggins am 28. Februar 1889 unter Anwendung eines engen Spaltes eine Photographie, die neue Aufschlüsse über die Natur des Spectrums gab. Auf dieser ist von der hellen Linie von ungefähr  $\lambda = 373 \mu\mu$  Nichts zu sehen, das Linienpaar auf der weniger brechbaren Seite ist vorhanden, und bei genauerer Untersuchung wurden noch zwei Paare in der stärker brechbaren Region entdeckt, von denen das letzte, welches begleitet ist von einer dritten Linie, die der ultravioletten Grenze des nicht terrestrischen Lichtes nahe liegt. Die Wellenlängen dieser Linien sind folgende:

erstes Paar ungefähr . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 375.2 \\ 374.1 \end{array} \right.$
zweites " " . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 328.5 \\ 327.5 \end{array} \right.$
einzelne Linie = . . .	306.0
drittes Paar = . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 305.3 \\ 304.7 \end{array} \right.$

Die Photographien, welche 1888 mit engem Spalt erhalten wurden, zeigen, daß 1882 der weite Spalt die Bilder zweier Linien hat zusammenfallen lassen und daß  $373 \mu\mu$  die



ungefähre Wellenlänge des entstandenen Bandes ist. Huggins macht noch darauf aufmerksam, daß die Photographien, welche die genannte Linie zeigen, auch zwei Sterne des Trapezes enthalten, daß diese helle Linie vielleicht gebunden ist an die benachbarten Gruppen in den Spectren der Sterne und daß sie daher nur in den stärker verdichteten Gegenden des Nebels auftritt. Der Gedanke liegt sehr nahe, daß das flodige Aussehen des Nebels in Lord Rosse's nach Ocularbeobachtungen gefertigter Zeichnung und noch deutlicher in den neueren Photographien von Common und Roberts, im Zusammenhang stehen mag mit Verschiedenheiten des Spectrum's in der photographischen Region, obgleich in dem sichtbaren Theile, abgesehen vielleicht von kleinen Unterschieden in der Helligkeit der dort auftretenden vier Linien, derartige Abweichungen nicht bekannt sind.

Was diese Linien im sichtbaren Spectrum anlangt, so hat Huggins die Wellenlänge der hellsten, die nahezu mit der Stickstofflinie  $N_1$  ( $\lambda = 500.46 \mu\mu$  nach Kirchhoff,  $500.51 \mu\mu$  nach Thalén) sowie mit einer Bleilinie zusammenfällt, zu

$$\lambda = 500.46 \text{ bis } 500.48 \mu\mu$$

festgestellt. Ältere mikrometrische Messungen von D'Arrest, Vogel und Copeland haben  $500.4 \mu\mu$  ergeben.

Für die zweite Linie hat Huggins schon 1872 durch Vergleichung mit einer Barium- und nachher mit einer Eisenlinie

$$\lambda = 495.70 \mu\mu$$

gefunden, während sich aus den mikrometrischen Messungen von D'Arrest und Copeland als Mittelwerthe  $495.66$  und  $495.80 \mu\mu$  ergeben.

Die dritte Linie gehört dem Wasserstoff an ( $H\beta$ ) und entspricht der Fraunhofer'schen Linie F im Blaugrün, wie Huggins schon 1864 dargethan hat; als Wellenlänge giebt er

$$\lambda = 486.07 \mu\mu$$

an ( $486.06$  nach D'Arrest,  $486.10 \mu\mu$  nach Copeland).

Die vierte Linie endlich fällt mit der Wasserstofflinie  $H\gamma$ , nahe bei Fraunhofer's Linie G im Violett, zusammen und ihre Wellenlänge beträgt

$$\lambda = 434.01 \mu\mu$$

(Mittel aus Copeland's Messungen  $434.20 \mu\mu$ ).

Copeland hat noch ein Paar schwache Linien im Spectrum des Orionnebel's gesehen, nämlich eine bei  $587.4 \mu\mu$ , möglicher-

weise mit der Heliumlinie  $D_3$  zusammenfallend und eine bei  $447.6 \mu\mu$ .

Von Interesse sind die Untersuchungen, welche Huggins über den Ursprung verschiedener Linien angestellt hat. Copeland hat 1882 in einer Arbeit über Schmidt's neuen Stern im Schwan <sup>1)</sup> an den beachtenswerthen Umstand erinnert, daß die Linie  $\lambda = 500.50 \mu\mu$  des brennenden Magnesiums fast vollständig mit der hellsten Linie im Spectrum planetarischer Nebel zusammenfällt. Diese Linie, der helle Rand des ersten Bandes im Flammenspectrum des Magnesiums, liegt sehr nahe an der Stelle der hellsten Nebellinie; letztere hat  $\lambda = 500.46$  bis  $500.48 \mu\mu$ , die Wellenlänge des Endes des Bandes der Magnesiumflamme aber ist  $500.65 \mu\mu$ , so daß zwischen beiden nur ein Unterschied von ungefähr  $0.2 \mu\mu$  vorhanden ist.

Sodter sagt in einer 1887 der Königl. Gesellschaft vorgelegten Abhandlung: „Bloß sieben Linien sind bis jetzt im Ganzen in den Spectren der Nebel verzeichnet worden, von denen drei mit Linien im Wasserstoffspectrum, drei mit Magnesiumlinien zusammenfallen. Die letzteren sind die Linien niedriger Temperatur bei  $\lambda = 373 \mu\mu$ , die Linien bei 470 und der Rest der Magnesium=Cannelirung bei 500, der hellste Theil des Spectrums bei der Temperatur des Bunsen=Brenners.“ Und an einer anderen Stelle äußert er sich: „In den Nebeln haben wir es hauptsächlich mit Linien des Magnesiumspectrum bei niedriger Temperatur zu thun.“ Weiter bemerkt derselbe in einer Arbeit vom Jahre 1888: „In einer der Königl. Gesellschaft am 15. November 1887 vorgelegten Arbeit habe ich gezeigt, daß die Nebel aus zerstreuten Meteoriten bestehen, deren Zusammenstöße eine Temperaturerhöhung zu Stande bringen, die ausreicht, um einen ihrer Hauptbestandtheile, das Magnesium, leuchtend zu machen. Zu diesem Schlusse haben die Thatsachen geführt, daß die Hauptnebellinien der Lage nach zusammenfallen mit Cannelirungen und Linien, die bei Einführung von Magnesium in die Bunsenflamme sichtbar werden, und daß die Cannelirung weit heller ist bei dieser Temperatur als irgend eine andere Spectrallinie eines anderen Elements.“

Solchen bestimmten Behauptungen gegenüber hielt Hug-

1) Copernicus, Vol, I, p. 109.

ging es für wünschenswerth, die hellste Nebellinie  $\lambda = 500$  direct mit dem Magnesiumspectrum zu vergleichen, obgleich die eigene Vergleichung dieser Linie mit  $N_1$  und einer Bleilinie, sowie die mitrometrischen Messungen anderer Beobachter das Zusammenfallen beider Linien nicht recht wahrscheinlich erscheinen ließen. Er ließ zu dem Zwecke das Licht von brennendem Magnesium von der Seite in das Telescop fallen, wo es reflectirt wurde und dann unter den gleichen Bedingungen in den Spalt des Spectroscops gelangte, wie das Licht des Nebels. Der Einfluß einer etwaigen Biegung des Rohres, welches das Spectroskop verbindet, mußte dann beide Spectra gleichmäßig treffen. In der That wurde gleichmäßig wiederholt das genaue Zusammentreffen der drei hellen Magnesiumlinien mit den Linien  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  im Mondspectrum erkannt. Um nun bei Beobachtungen des Nichtzusammenfallens jeden Irrthum zu beseitigen, wenn etwa durch einen Zufall das Magnesiumlicht derart auf den Spalt fallen sollte, daß sein Spectrum ein wenig nach der weniger brechbaren Seite hin zu liegen käme, wurde die Anordnung derart getroffen, daß die Magnesiumlinien auf die entsprechenden dunkeln Linien  $b$  des Mondspectrums fielen und zwar ein klein wenig von deren Mitte nach der stärker brechbaren Seite hin. Auf diese Art wurde der Zwischenraum zwischen der Nebellinie und dem Rande des Magnesiumflammen-Bandes etwas verkleinert und seine Beobachtung also erschwert; wenn aber unter diesen Umständen die Nebellinie auf der brechbaren Seite der Magnesiumlinie gesehen wurde, so mußte die Beobachtung um so zuverlässiger erscheinen, weil beim thatsächlichen Zusammentreffen die Nebellinie auf der entgegengesetzten Seite hätte erscheinen müssen. Die sehr schwierige Beobachtung gelang zuerst am 6. März 1889 mit einem 15zölligen Refractor und einem Spectroskop mit zwei Grubb'schen Prismen, deren jedes von A bis H  $9^{\circ}20'$  Dispersion gab. Sowohl Huggins selbst als seine Gattin sahen bestimmt, wie die Nebellinie mit der Grenze des Magnesiumbandes eine Doppellinie bildete. Später wurde die Beobachtung mehrfach wiederholt, immer mit demselben Erfolg. Er kann daher keinen Zweifel unterliegen, daß die fragliche Nebellinie nicht mit der Magnesiumlinie zusammenfällt, sondern weiter nach der stärker brechbaren Seite liegt.

Man könnte vermuthen, daß der geringe, etwa  $0.19 \mu$

betragende Abstand der Nebellinie von dem Magnesiumbände, die Folge einer Annäherung des Nebels an die Erde sei, die etwa 67 engl. Meilen in der Secunde betragen müßte.

Im Folgenden geben wir nach Huggins eine

### Uebersicht

der im Orionnebel theils durch Ocularbeobachtung, theils durch Photographie nachgewiesenen Linien.

Von Dr. Copeland beobachtete Linie,		$\lambda$
vielleicht $D_3$ . . . . .		587.40
hellste Linie . . . . .		500.46—500.48
zweite = . . . . .		495.70
dritte = $H\beta$ . . . . .		486.07
vierte = $H\gamma$ . . . . .		434.01
von Dr. Copeland gemessene Linie . . . .		447.60
starke Linie auf Photographien von 1882 und 1888, ungefähr . . . . .		372.40
Linie auf Photographien von 1888, etwa .		370.90
= = = = =		369.90
Photographie 1889: erstes Paar {	ungefähr .	375.20
	= .	374.10
= zweites = {	= .	328.50
	= .	327.50
Linie	= .	306.00
= drittes Paar {	= .	305.30
	= .	304.70
	= .	411.60
Photographie 1888: Linien	= .	412.30
durch Sternspectrum, erste	= .	413.00
Gruppe	= .	414.20
	= .	415.40
	= .	416.70
	= .	399.80
zweite Gruppe . . . . .	angenähert	399.80
	= .	398.80
	= .	395.90
	= .	389.60
dritte Gruppe . . . . .	= .	388.70
	= .	387.80
	= .	387.00

	{ angenähert	385·90
	= .	385·40
dritte Gruppe . . . . .	= .	384·80
	= .	384·20
	= .	383·20
„	= .	382·50

Was nun den Ursprung dieser Linien anlangt, so wissen wir sicher, daß zwei derselben dem Wasserstoff angehören, und zwar deutet die Zartheit dieser Linien auf eine hohe Temperatur und starke Verdünnung dieses Gases. So mögen wohl auch die anderen Linien Substanzen von sehr niedriger Dampfdichte angehören, die sich unter Molekularverhältnissen befinden, die mit hoher Temperatur verträglich sind. In Einklang mit dieser Anschauung ist die Entdeckung der Linie D<sub>3</sub> im Spectrum des Nebels durch Dr. Copeland, die man einer Substanz von niedriger Dampfdichte zuschreibt und welche bisher nur in der heißesten Region der Sonne beobachtet worden war. Auf eine Substanz von ähnlicher chemischer Beschaffenheit deutet auch die große Einfachheit der drei Linienpaare in der Photographie von 1889.

## II.

# Physik und Meteorologie.

---

### Allgemeine Physik.

Allgemeine Massenanziehung. — Seitdem Newton die Gravitation oder allgemeine Massenanziehung in den Kreis der Eigenschaften der Körper eingeführt hat, ist wiederholt auf die Unbegreiflichkeit einer unvermittelten Wirkung in die Ferne hingewiesen worden und es sind zahlreiche Versuche gemacht worden, diese unbegreifliche Fernkraft durch uns bekannte und anschauliche Kraftwirkungen zu ersetzen, sie, mit dem im vorigen Jahre verstorbenen Mathematiker Paul du Bois-Reymond zu sprechen, „mit Hilfe uns durchaus befriedigender oder doch uns vertrauterer Mechanismen zu construiren.“ Vor einem Jahrzehnt ist im XVI. Jahrgang dieses Jahrbuchs, S. 43—99, ein Ueberblick über die wichtigsten dieser Versuche gegeben worden. Gegenwärtig hat nun die Frage nach der wahren Beschaffenheit der Fernkräfte ein erhöhtes Interesse gewonnen durch die sinnreichen Experimental-Untersuchungen von Herz, welche den Nachweis geliefert haben, daß elektrische und magnetische Fernwirkungen eine endliche Zeit zu ihrer Fortpflanzung brauchen, also nicht ohne Vermittelung eines Mediums zustande kommen. Wenn wir es aber bei Elektrizität und Magnetismus nicht mit eigentlichen, ohne Vermittelung eines Mediums wirkenden Fernkräften zu thun haben, so bleiben nur noch die allgemeine Massenanziehung und die Molekularkräfte als solche Fernkräfte übrig, und es wird damit die Hoffnung neu belebt, auch diese in nicht zu ferner Zeit für uns begreiflich zu machen.

---

1) P. du Bois-Reymond, Ueber die Unbegreiflichkeit der Fernkraft. Naturw. Rundschau III (1888). S. 169.

Sechs Eigenschaften sind es, wie Paul du Bois-Reymond ausführt, welche die allgemeine Massenanziehung charakterisiren. Wenn zwei Körper einander gegenüberstehen, welche zwar an sich beliebig groß, aber gegen ihre Entfernung so klein sind, daß man von ihrer Form absehen und ihre Entfernung gleich der von irgend zweien in ihnen befindlichen Punkten setzen darf, so üben dieselben

1) in Richtung der Verbindungslinie eine Wirkung auf einander aus, welche sie einander zu nähern sucht und deren Größe bei einem bestimmten Körperpaare umgekehrt proportional ist dem Quadrat ihrer Entfernung.

2) Die Größe dieser Wirkung ist ferner bei verschiedenen Paaren abhängig von Größen, welche man die Massen der Körper nennt, d. h. Größen, welche proportional sind der Anziehung, die ein dritter Körper — gewöhnlich nimmt man als solchen die Erde — auf jeden von ihnen ausübt. Die Kraft ist dem Produkt der Massen proportional.

3) Durch eine starre Linie verbunden, sonst frei, bleiben die Körper in Ruhe.

4) Setzen sie sich aber in Bewegung, so ertheilen sie sich in jedem Augenblicke Geschwindigkeiten, die ihren Massen umgekehrt proportional und direct proportional der bei der jedesmaligen Entfernung wirkenden Kraft, dagegen unabhängig von ihrem Bewegungszustande sind.

5) Würden beide Körper plötzlich aus dem Nichts in ihre Lagen gebracht, so würde auch die Wirkung ebenso plötzlich beginnen.

6) Die Kraft ist ganz unabhängig von der Anwesenheit anderer Körper, ihre Wirkung geht durch alle Körper hindurch, alle Körper sind vollständig „diabar“.

Die drei ersten, rein statisch-mechanischen Eigenschaften folgen bekanntlich aus den Kepler'schen Gesetzen und finden ihre Bestätigung allenthalben in der Bewegung der Himmelskörper, auch in der Anziehung schwerer Körper auf einander, wie bei den Versuchen mit der Drehwaage, ferner in den Pendelbeobachtungen u. s. w.

Was aber die dauerlose Fortpflanzung anlangt, so sind in neuerer Zeit mehrfach Zweifel gegen dieselbe erhoben worden, und man hat, wie im XVI. Jahrg. dieses Jahrbuches, S. 96, bereits erwähnt worden ist, Versuche zu ihrer Prüfung vorge schlagen. Die Aussicht, durch solche Beobachtungen die Geschwin-

digkeit der Fortpflanzung der Gravitation zu finden, ist aber angesichts der sicher sehr bedeutenden Größe derselben nur gering. Laplace kommt in einer Betrachtung am Schlusse des VII. Kapitels des IV. Bandes seiner *Mécanique céleste* zu dem Ergebnisse, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation mindestens hundertmillionenmal so groß sein muß als die Lichtgeschwindigkeit, wenn sie astronomisch unmerklich sein soll.

Dieselbe Frage ist neuerdings von J. v. Hepperger untersucht worden.<sup>1)</sup> Wenn sich die Gravitation momentan fortpflanzt, so sind die Kräfte, welche in einem bestimmten Augenblicke auf einen Weltkörper ausgeübt werden von Seiten anderer Weltkörper, abhängig von den gleichzeitigen Dertern dieser Weltkörper; erfordert aber die Fortpflanzung eine gewisse Zeit, so sind diese Kräfte abhängig von früheren Dertern der anderen Himmelskörper. Die astronomischen Rechnungen, welche gegenwärtig stets von der ersten Annahme ausgehen, sind nun mit den Beobachtungen in so guter Uebereinstimmung, als man bei der Schwierigkeit der ersteren erwarten darf. Es ist daher vor der Hand keine Hoffnung vorhanden, etwa aus den Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung jene Geschwindigkeit zu ermitteln. Wohl aber läßt sich für sie eine Grenze ermitteln, unter welche sie nicht herabgehen darf. Zur Berechnung einer solchen hat Hepperger die von der Eigenbewegung und Rotationsbewegung der Centralkörper herrührenden Störungen der Bewegung der um diese Centralkörper laufenden Satelliten, sowie umgekehrt die Störungen, welche die letzteren auf die Rotationsbewegungen der Centralkörper ausüben, benutzt. Diese Störungen wurden als Functionen der Geschwindigkeit der Gravitation dargestellt und letztere dann so angenommen, daß die erhaltenen Werthe noch mit den Ergebnissen der Erfahrung vereinbar bleiben. Auf diese Weise ergab sich, daß die Zeit, welche die Gravitation braucht, um den Erdbahnhalbmesser zu durchlaufen, nicht größer angenommen werden darf als eine Secunde. Da das Licht diesen Weg in ungefähr 500 Secunden zurücklegt, so hat man nach Hepperger die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravita-

1) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. W. in Wien, Math.-naturw. Classe, Bd. 97, S. 337.



tion mindestens fünfhundertmal so groß anzunehmen als die des Lichtes. Es ist dies eine untere Grenze, welche zwar an sich immer noch sehr hoch, aber doch viel tiefer liegt, als Laplace angenommen hatte.

Auch die Unabhängigkeit der Gravitation von dem Bewegungszustande der gravitirenden Körper ist neuerdings von einigen Seiten bezweifelt worden, und man hat besonders zur Ableitung der anomalen Bewegung des Merkur-Perihels statt des Newtonschen Gravitationsgesetzes ein die Geschwindigkeit berücksichtigendes Gesetz zu verwenden versucht. Ueber den Werth dieser Versuche ist indessen zur Zeit ein endgültiges Urtheil noch nicht möglich.

Als ein überaus kühner Gedanke erscheint die sechste Eigenschaft, die Unabhängigkeit der Fernkraft von dem Vorhandensein eines dritten Körpers. Denkt man sich neben den beiden Hauptkörpern noch andere Körper, die nach demselben Gesetze wie jene wirken, so lehrt uns die analytische Mechanik die Wirkungen dieser anderen Körper auf die beiden Hauptkörper berechnen, aber die Wirkungen dieser beiden auf einander kommen ganz und voll zur Geltung. Zu welchen überraschenden Ergebnissen die weitere Verfolgung dieses Gedankens führt, zeigt du Bois-Reymond an einem Beispiele. „Denken wir uns ein Pendel in dem Dunkel eines feuerficheren Schrankes aufgehängt, diesen innerhalb eines ihn nach allen Seiten umschließenden ersten Gehäuses, und zwischen dem Schrank und dem ersten Gehäuse Weißglühbirne, sodann um das erste Gehäuse ein zweites, und zwischen letzteren beiden eine solche Luftleere, daß sie die Elektrizität nicht mehr leitet. Nun ist das Pendel so vollständig von der Welt abgeschlossen, als alle uns zu Gebote stehenden Mittel es erlauben. Kein physikalisches Agens kann mehr zu ihm gelangen. Und doch schwingt es, als ob es im Freien aufgehängt wäre. Wenigstens denken wir es uns so, wir haben die Vorstellung, daß es für die Schwerkraft keine stoffliche Schranke giebt. Ob das Experiment der Zukunft nicht Abweichendes ergeben wird, steht allerdings dahin. Doch nehmen wir hier an, daß es sich wirklich so verhalte, wie wir es eben beschrieben. Etwas Anderes wäre es, wenn wir den Raum zwischen dem ersten und zweiten Gehäuse nicht bloß von der darin befindlichen Luft, also der wägbaren Substanz, soweit das eben heutzutage möglich ist, sondern

überhaupt von allem darin enthaltenen Stoff entleeren könnten. Dann würde dort ein tiefschwarzes, absolutes Vacuum übrig bleiben, welches Nichts durchließe, also auch nicht die Fernkraft. Jetzt erst würde das Pendel nicht mehr schwingen. Denn nach der Vorstellung, welche wir von dem Wesen der Fernkraft uns gebildet haben, können nur absolute Vacua ihre Wirkung aufhalten. Doch werden wir später zu einer Ansicht über die wahrscheinliche Natur der Fernkräfte geleitet worden, welche physikalisch das absolute Vacuum ausschließt."

Es ergibt sich hieraus, daß du Bois-Reymond sich die Wirkung der Massenanziehung nicht unvermittelt denken mag; denn eine wirklich unvermittelte Fernwirkung würde selbst durch ein absolutes Vacuum, in welchem auch der zur Fortpflanzung der Licht- und Wärmestrahlen dienende (hypothetische) Aether und ähnliche Medien fehlen, kaum aufgehalten werden.

Keiner der zahlreichen Versuche, welche gemacht worden sind, die Fernkraft begreiflich zu machen, hat sich eines wirklichen Gelingens zu erfreuen gehabt. „Bei dergleichen vielumworbenen Grundproblemen, namentlich solchen, die, auf ihre letzten Elemente zurückgeführt, wirklich nicht zusammengefügter Natur sind, geht man“ nach du Bois-Reymond's Ansicht „schwerlich fehl, wenn man die Frage aufwirft, ob ihre Ungelöstheit nicht auf Unlösbarkeit beruhe. In der Mathematik boten sich ähnliche Vorgänge dar. Z. B. gelang die Auflösung der Gleichungen schon früh bis zum vierten Grade. Der fünfte Grad wollte keinem der großen Mathematiker, durch deren Hände das Problem ging, sich beugen, bis Abel erkannte, daß der Grund davon in dem Unvermögen algebraischer Ausdrücke liegt, die Eigenschaften darzustellen, welche einer Wurzel einer Gleichung fünften Grades im Allgemeinen zukommen müßten. So wurde die transcendente Natur des Jahrtausende alten Problems der Quadratur des Kreises durch Herrn Lindemann's scharfsinnige Benutzung Hermite'scher Resultate gezeigt. So wurde die Verwirklichung des gleichfalls uralten Traumes eines Perpetuum mobile, der noch heute Opfer fordert, durch die allgemeinen Principien Daniel Bernoulli's, welche einen umfassenderen und höheren Sinn in Herrn v. Helmholtz' Erhaltung der Kraft gefunden haben, als unmöglich erwiesen.“ Den wahren Nutzen solcher Unmöglichkeitbeweise findet du Bois-

Keymond nicht bloß darin, daß sie Irrwege verlegen, sondern auch darin, daß sie der Forschung neue Principien zuführen, ohne welche ja die Unmöglichkeit der auf Grund bereits bekannter Principien versuchten Lösungen nicht einleuchten würde.

Höchst wahrscheinlich hat es mit der Fernkraft eine ähnliche Bewandniß, wie mit den angeführten Beispielen. Freilich läßt sich ein Beweis für ihre Unbegreiflichkeit nicht wie der einer mathematischen Behauptung erbringen. „Der Natur unserer Behauptung nach ist ein Beweis für sie nur casuistisch zu führen, und zwar, wie es genannt wird, *per exclusionem*, d. h. man muß die Gedankenfolgen, durch die man vernünftigerweise zur mechanischen Construction der Fernkraft zu gelangen versuchen oder auch nur hoffen könnte, ordnen und einer genauen Prüfung unterziehen. Wenn die Möglichkeit, auf diesem Wege das Ziel zu erreichen, ausgeschlossen ist, so ist es überhaupt unerreichbar.“

Da in der Mechanik althergebrachte Vorstellungsweisen, die man als selbstverständliche hinnimmt, eine große Rolle spielen, so muß man diese erst prüfen, ehe man untersuchen kann, ob die Mechanik uns eine Construction der Fernkraft zu liefern im Stande ist. Insbesondere ist festzustellen, ob die absolut starren und die absolut elastischen Gebilde begreiflicher sind als die Fernkräfte. Beide sind Grenzen physikalischer Dinge, die außerhalb des Bereiches unserer Erfahrung liegen. Nun ist aber die Elasticität eine Erscheinung, zu deren Construction wir Fernkräfte, allerdings molekulare, nöthig haben; sie ist daher nicht geeignet, zur Erklärung der Gravitation zu dienen. Hinsichtlich der absolut starren Körper aber erinnert du Bois-Reymond daran, daß beim Stoß solcher Körper immer ein Verlust an lebendiger Kraft eintreten muß, und zwar ein wirklicher Verlust, da sie in keiner Umwandlung in den als absolut starr und unveränderlich vorausgesetzten Körpern wieder erscheinen könnten. „Solche Ueberlegungen begründen von vornherein die Ueberzeugung, daß die mechanische Construction der Fernkraft undurchführbar sei.“

Außer den Fernkräften kennt die Mechanik als Bewegungsursachen einerseits Zug und Druck, andererseits Stoß. Zug und Druck erscheinen aber als ganz ungeeignet zur Construction der Fernkraft. Denn denkt man sich irgend eine stetige Ver-

bindung zwischen den sich anziehenden Körpern, so würden bei mehreren Körpern, die in Bewegung sind, diese Verbindungen sich durchdringen, durch einander hindurchgehen müssen, wie in der Idee geometrische Gebilde sich ungehindert durchsetzen. Dies wäre jedoch bei der vorausgesetzten Stetigkeit der Verbindung undenkbar. Stetig aber muß man die Verbindungen annehmen, denn wären sie unterbrochen, so könnten sie nur durch Fernkräfte zusammengehalten werden, und damit wären wir nicht weiter.

Zur Erklärung der Gravitation bleibt also nur der Stoß übrig. Bei den hierher gehörigen Theorien handelt es sich um sehr häufige Stöße von geringer Stärke, die in ihrer Gesamtheit einer stetigen Wirkung gleich kommen. Man denkt sich, daß auf die Körper, deren Anziehung construirt werden soll, beständig äußerst kleine Körperchen stoßen, deren Gesamtwirkung die Anziehung hervorbringt. Du Bois-Reymond giebt zu, daß man auf diese Weise wohl die Abhängigkeit der gegenseitigen Anziehung von dem Quadrate des Abstandes construiren könne; „doch das Produkt der Massen bietet alsdann eine neue und zwar die bei weitem größere Schwierigkeit, und was man sich ausgedacht hat, um diese zu überwinden, ist so wenig befriedigend, daß Böllner diese Fictionen mit seinen empfindenden Atomen kaum überbieten konnte.“

Seine Gründe gegen die bisherigen Erklärungsversuche faßt er endlich in die Sätze zusammen: „Wenn wir unelastischen oder nicht vollkommen elastischen Stoß benutzen, so wird dies dem Physiker wider den Mann gehen. Wir müßten ohne Gnade einen beständigen Verlust an lebendiger Kraft unter die Hypothesen aufnehmen, falls wir nicht vorzögen, das Ungereimte vorauszusetzen, daß durch die bloße Schwere beständige molekulare Veränderungen in den Körpern vor sich gingen, die aber, trotzdem sie von Erschaffung der Welt bis jetzt dauerten, die Körper nicht zerstört hätten, auch an alten Gebilden, wie Bergkry stall und Diamant durch keine Spur sich verriethen. Suchen wir aber mit dem vollkommen elastischen Stoß uns zu helfen, wobei uns wohl die Analogie der kinetischen Gastheorie zur Seite stände, so verwickeln wir uns erstens in die Schwierigkeit, daß mit ihm vermuthlich die gewünschte Construction überhaupt unmöglich ist, daß gar keine Kraft heraus kommt, zweitens aber, falls dennoch eine Construction gelingen sollte, daß

der elastische Stoß selbst zu construiren wäre und dies nur durch Fernkräfte gelingen könnte. — Es folgt also überhaupt: im günstigsten Falle, der aber, wie nachgewiesen, nie eintreten wird, könnte die Construction der Fernkraft nur durch Zurückführung auf andere Fernkräfte gelingen. Wenn solche Zurückführung nun auch deshalb keineswegs ohne Belang sein würde, weil die zu construierenden Fernkräfte fortan lediglich sogenannte Molecularkräfte wären, und dadurch eine wesentliche Vereinfachung in unseren Grundanschauungen entstünde: das eigentliche Problem, die Natur der Fernkraft überhaupt zu ergründen, bliebe auf dem alten Fleck.“

Auf solche Art glaubt Paul du Bois-Reymond zu den berühmten beiden Ignorabimus in seines älteren Bruders Emil „Grenzen des Naturerkennens“ — Unbegreiflichkeit der Materie und des Bewußtseins — ein drittes hinzugefügt zu haben.

Eine Kritik der du Bois-Reymond'schen Arbeit hat I sen = Frahe veröffentlicht<sup>1)</sup>, der früher (1878) in seinem „Räthsel der Schwerkraft“ selbst eine scharfsinnige Construction der Fernkraft zu entwickeln versucht hat. Seiner Ansicht nach ist der casuistische Beweis der Unbegreiflichkeit der Fernkraft nicht erbracht worden. Es sind weder alle Gedankensfolgen, welche bisher zur Construction der Gravitation benutzt worden sind, vielweniger alle diejenigen geprüft worden, durch die man zu einer solchen Construction zu gelangen versuchen oder auch nur hoffen könnte; und in der That wird man I sen = Frahe beistimmen müssen, wenn er nicht abzusehen vermag, wie Jemand zu der Zuversicht kommen will, daß er diese Gedankensfolgen in ihrer ganzen Vollständigkeit überhaupt kenne. Seine Meinung geht deshalb dahin, daß der Beweisplan P. du Bois-Reymond's von vornherein aussichtslos war und zu dem erstrebten Ziele gar nicht führen konnte.

Das Gesetz der Molecularattraction. Auf S. 83 des vorigen Jahrganges dieses Jahrbuches ist der Untersuchungen von Bohl gedacht worden, aus denen sich ergibt, daß auch die kleinsten Massentheilchen sich nach dem Newton'schen Gesetz anziehen. Es verdient erwähnt zu werden, daß zu demselben Ge-

1) I sen = Frahe, Ueber die Fernkraft und das durch Paul du Bois-Reymond aufgestellte dritte Ignorabimus. Leipzig 1889.

setze schon früher W. Müller-Erzbach in Bremen gelangt ist. Aus einer Untersuchung<sup>1)</sup> über den Dampfdruck des von Thonerde, Eisenoxyd und Kobaltoxyd absorbirten Wassers ergab sich nämlich mit ausreichender Uebereinstimmung unter den einzelnen Versuchen das allgemeine Gesetz, daß die Stärke der Adhäsion ebenso wie diejenige der in die Ferne wirkenden Kräfte mit der Vergrößerung der Angriffsfläche nach dem Quadrat der Abstände abnimmt. Ueber die absoluten Entfernungen der absorbirten Schichten ließen sich dabei nur Grenzen angeben, die Verhältnisse der Abstände verschiedener Schichten aber konnten genauer berechnet werden und es ist diese Rechnung auf doppelte Weise ausgeführt worden. Bei dem einen Verfahren ist vorausgesetzt, daß bei der im Vergleich zu ihrer Grundfläche geringen Dicke der Schichten von dem Unterschiede der Flächenausdehnung in verschiedener Höhe derselben abgesehen werden kann, so daß die Dicke der Schichten einfach dem Procentgehalt an absorbirtem Dampf proportional angenommen ist. Die zweite Berechnungsart aber berücksichtigt auch die größere Flächenausdehnung in den entfernteren Schichten, und sie ergiebt allgemein eine noch bessere Uebereinstimmung mit dem behaupteten Gesetz als die andere. Gleichwohl hat Müller-Erzbach in einer neueren Arbeit über „das Gesetz der Abnahme der Absorptionskraft bei zunehmender Dicke der absorbirten Schichten“<sup>2)</sup> der Einfachheit halber das erste Verfahren in Anwendung gebracht.

Die absorbirten Dämpfe sind nur als außenliegende Schichten anzusehen und bringen nicht in das Innere der absorbirenden Stoffe, was sich daraus ergiebt, daß der von verschiedenen Körpern absorbirte Schwefelkohlenstoff sich sofort in Tropfen abscheidet, wenn diese Körper ins Wasser geworfen werden.

Als Maas für die Energie der Adhäsion sieht Müller-Erzbach diejenige Temperaturdifferenz an, um welche man eine Flüssigkeit abkühlen muß, damit sie dieselbe Spannung annimmt, wie sie durch Absorption ihres Dampfes hervorgerufen wird.

Die Messung der Dampfspannung erfolgte durch Vergleichung der aus zwei als gleich erprobten Röhren entweichenden

1) Wiedemann's Ann. Bd. 28 (1886), S. 684.

2) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. W. in Wien, Math.-naturw. Classe, Bd. 98, Abth. II. Febr. 1889.

den Dämpfe, wenn die eine Röhre die freie Flüssigkeit, die andere den mit Dampf beladenen Körper enthielt.

Die von Müller-Erzbach bei seiner früheren Untersuchung gefundene Gesetzmäßigkeit in der Dampfspannung der adsorbirten Wasserschichten läßt sich auch, wie er näher zeigt, annähernd aus den barometrischen Messungen des Dampfdruckes der Wasserhaut auf verschiedenen Glasarten nachweisen, welche von Warburg und Ihmori ausgeführt worden sind.

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob diese Regelmäßigkeit der Dampfspannung auch bestehen bliebe, wenn der Dampfdruck bei wesentlich abweichender Temperatur beobachtet würde, namentlich aber erschien es wichtig zu prüfen, ob andere Dämpfe nach der Absorption mit dem Wasserdampf in ihrem Verhalten übereinstimmen, oder ob man es nur mit einer speciellen Eigenschaft eines einzelnen Stoffes zu thun habe. In der That ergaben Versuche über die Absorption des Wasserdampfes durch Thonerde und Eisenoxyd bei Temperaturen von zum Theil mehr als  $50^{\circ}$  eine gute Uebereinstimmung mit dem erwähnten Gesetz, und dasselbe gilt auch von den mit Schwefelkohlenstoff und Benzol angestellten Versuchen. Diese letzteren Versuche sind allerdings nicht so zahlreich, daß ihnen allein eine große Beweiskraft beigelegt werden könnte. „Da aber für das adsorbirte Wasser zahlreiche Beobachtungen an verschiedenartigen adsorbirenden festen Körpern, bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Methoden der Berechnung der Entfernungen immer wieder auf die Abnahme der Anziehungsenergie nach der zweiten Potenz der Abstände führen, und da nun auch die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs und des Benzols ein dem Wasser ähnliches Verhalten zeigen, so ist die früher schon dargelegte Wahrscheinlichkeit für die Existenz jenes Gesetzes von der Abnahme der Adhäsion als wesentlich vergrößert anzusehen.“ Müller-Erzbach glaubt daher, „daß alle Absorptionen von Gasen durch feste Körper nach dem angegebenen Gesetze sich vollziehen.“

Scheinanziehung und Scheinabstoßung zwischen suspendirten Theilchen. — Thon, welcher aus vollkommen discreten Theilchen besteht, bildet eine zähe, plastische Masse, wenn die Zwischenräume mit Wasser ausgefüllt sind, und ebenso weiß man, daß im Pflanzenkörper die Zellhaut sich durch Nebeneinanderlagerung äußerst kleiner Theilchen

aufbaut, ohne daß man einen andern Kitt als halbflüssiges Protoplasma entdeckt hat; dem Riefelmehl gegenüber erweist sich dagegen Wasser durchaus nicht als Kitt. Diese und verwandte Erscheinungen haben Prof. C. Fuchs veranlaßt, die scheinbare Anziehung oder Abstoßung zu untersuchen,<sup>1)</sup> welche zwischen zwei in einem homogenen Medium N suspendirten (kugelförmigen) Theilchen A und B auftritt, wenn vier Molekularkräfte in Betracht gezogen werden: Cohäsion des Mediums N, Adhäsion von N an das Theilchen A, Adhäsion von N an B und Adhäsion von A an B. Durch ganz einfache Betrachtungen gelangt er dabei zu folgenden Sätzen:

„Die Cohäsion des Mediums veranlaßt eine scheinbare Anziehung zweier suspendirter Theilchen, wenn dieselben bis auf die Wirkungsweite der Cohäsionskraft einander genähert sind.“

„Die Adhäsion der suspendirten Theilchen an das Medium verursacht eine Scheinabstoßung, wenn die Entfernung der Theilchen von einander kleiner ist, als die Wirkungsweite auch nur einer dieser Adhäsionen.“

„Abgesehen von der directen Anziehung zweier suspendirter Theilchen werden sich dieselben scheinbar anziehen, wenn die Cohäsion des Mediums groß ist im Vergleich zu seiner Adhäsion an die Theilchen; im umgekehrten Falle werden die Theilchen sich gegenseitig scheinbar abstoßen.“

Wenn die Adhäsion des Mediums an die suspendirten Theilchen größer ist, als seine Cohäsion, so umgeben sich die Theilchen mit Mänteln von verdichtetem Medium; im entgegengesetzten Falle bilden sich um die Theilchen Verdünnungsmäntel.

„Die Verdichtungsmäntel zweier suspendirter Theilchen ziehen einander an; die Verdünnungsmäntel zweier Theilchen stoßen einander ab; ein Verdichtungs- und ein Verdünnungsmantel geben eine Differenzwirkung, d. h. wirken wenig auf einander.“

Weiter findet sich, „daß Körperchen mit Verdichtungsmänteln einander scheinbar anziehen, wenn die Grenzen der Verdichtungsmäntel bis innerhalb der Wirkungsweite der Cohäsion des Mediums einander genähert sind.“

Da nun Verdichtungsmäntel nur bei sehr großer Adhäsion

1) Erner's Repertorium der Physik, Bd. 25 (1889), S. 735.



der Körperchen an das Medium, also in dem Falle bestehen, wenn bei geringer Entfernung der Körnoberflächen Scheinabstoßung eintritt, so ergiebt sich weiter: „Suspendirte Theilchen mit Verdichtungsmänteln ziehen einander an in größerer Entfernung, stoßen aber einander in kleinerer Entfernung ab. Sie nähern sich also einander bis auf eine gewisse Entfernung; in dieser Entfernung herrscht stabiles Gleichgewicht.“ Gerade umgekehrt verhalten sich Körpertheilchen mit Verdünnungsmänteln.

Fuchs benützt diese Sätze weiterhin, um das geschlossene Volumen und die scharfe Grenze des Protoplasmas zu erklären, ohne daß er dem Wasser die freie Beweglichkeit abzusprechen braucht.

### Aerostatik und Aerodynamik.

Melde's Capillarbarometer. — Das im vorigen Jahrg. dieses Jahrb. S. 114 unter dem Namen „Amphisbōna“ beschriebene Instrument von Blakeley stimmt im Wesentlichen überein mit dem schon früher (Jahrg. XIV dies. Jahrb., S. 133) erwähnten Capillarbarometer von Melde, welches später von Carl Fischer in seiner Inauguraldissertation sehr eingehend behandelt worden ist.<sup>1)</sup> Das Princip dieses Instrumentes besteht im Folgenden: In einer einseitig geschlossenen Glasröhre, deren lichter Durchmesser weniger als 2 mm beträgt, ist ein Gasvolumen durch eine Quecksilbersäule abgeschlossen. Ist das offene Ende oben, so sei  $v$  die Höhe des Gasvolumens,  $h$  diejenige der Quecksilbersäule; bedeutet dann  $B$  den Barometerstand, so steht das Gas unter dem Drucke  $B + h$ . Kehrt man aber die Röhre um und bedeuten  $v_1$  und  $h_1$  (wegen ungleicher Rohrweite im Allgemeinen verschieden von  $h$ ) die beiden entsprechenden Höhen, so steht das Volumen  $v_1$  unter dem Drucke  $B - h_1$  und es ist daher nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz

$$v : v_1 = B - h_1 : B + h,$$

woraus sich ergiebt

$$B = \frac{v_1 h_1 + v h}{v_1 - v}$$

statt welcher Formel Fischer die für die Rechnung bequemere

$$B = \frac{v_1 + v}{v_1 - v} \cdot \frac{h_1 + h}{2} + \frac{h_1 - h}{2}$$

1) Marburg 1889.

anwendet. Nächst einer eingehenden Beschreibung der Herstellung und Calibrirung der Versuchsröhren giebt Fischer eine Untersuchung des Fehlers, der dadurch entsteht, daß bei Ablesung der Höhen die Kuppe der Quecksilbersäule beobachtet wird. Man liest dann das abgeschlossene Gasquantum zu klein ab, da noch ein Theil des Gases den Meniscus umgiebt. Beim Quecksilbersäulen kommt dies nicht in Betracht; hier heben sich die Capillarkräfte an beiden Enden auf, weil beide Kuppen sich in Luft befinden. Bunsen hat in seinen „Gasometrischen Methoden“ ein Verfahren zur Ermittlung dieses Fehlers angegeben: er gießt nämlich auf die Quecksilberkuppe verdünntes Quecksilbersublimat, welches bewirkt, daß der Meniscus verschwindet und das Quecksilber eine ebene Fläche bildet. Die Differenz der Ablesungen an der Höhe der Kuppe und an der ebenen Fläche ist der von Bunsen sogenannte „Fehler des Meniscus“. Fischer hat denselben auf diese Art bei einer Röhre von 2.32 mm Durchmesser gefunden. Da aber das Sublimat das Quecksilber und die Röhre verunreinigte, so daß letztere unbrauchbar wurde, so zog Fischer vor, diesen Fehler  $\Delta v$  durch Rechnung zu bestimmen. Indem er den Meniscus als ein Kugelsegment von der Höhe  $h$  und dem Durchmesser  $d = 2r$  der Röhre betrachtet, erhält er

$$\Delta v = \frac{1}{6} h \left( 3r^2 - \frac{h^2}{r^2} \right).$$

Die Rechnung gab an den vier von ihm untersuchten Röhren die Werthe

- I.  $d = 0.85 \text{ mm} \quad \Delta v = 0.03 \text{ mm}$
- II.  $d = 0.17 \quad \Delta v = 0.13 \quad =$
- III.  $d = 2.06 \quad \Delta v = 0.27 \quad =$
- IV.  $d = 2.32 \quad \Delta v = 0.31 \quad =$

Da der letzte Werth mit dem nach Bunsen's Methode bei derselben Röhre gefundenen genügend übereinstimmt, so erscheint die Methode ganz geeignet, den Fehler des Meniscus für enge Röhren zu finden.

Die Correction  $\Delta B$ , welche man dem Barometerstande  $B$  wegen des Fehlers  $\Delta v$  noch hinzuzufügen hat, ist

$$\Delta B = \frac{h_1 + h}{v_1 - v} \cdot \Delta v.$$

Werden die Beobachtungen bei der Temperatur von  $+t^0$  gemacht, so ist, um den Barometerstand für  $0^0$  zu erhalten, an dem nach obiger Formel berechneten Barometerstande  $B$  noch die Correction

$$- B \alpha t$$

anzubringen, wo  $\alpha = 0.000185$  den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers bedeutet. Dabei ist die Ausdehnung des hölzernen Maßstabes unberücksichtigt geblieben.

Fischer hat eine größere Anzahl vergleichender Beobachtungen von Capillarbarometern und einem Normalbarometer angestellt. Bei der einen Beobachtungsreihe hatte das abgesperrte Luftquantum bei horizontaler Lage der Röhre eine Länge von etwa 150 mm, die Länge der Quecksilbersäule 430—470 mm; bei einer zweiten Reihe betrug die erstere Länge 250 mm, die letztere 350—370 mm. Die ganze Länge der Röhre kam ungefähr der eines gewöhnlichen Barometers gleich. Die Abweichungen zwischen beiden Barometern schwankten bei 48 Vergleichen zwischen  $+0.8$  mm und  $-0.7$  mm, im Mittel betrug sie 0.4 mm, d. h. um soviel war der am Capillarbarometer beobachtete Druck höher.

Endlich hat Fischer auch noch untersucht, ob man der Röhre statt der Länge eines gewöhnlichen Barometers nicht auch bloß die halbe Länge geben, also die Quecksilbersäule auf die Länge von etwa 100 mm beschränken kann. Dies ist indessen, wie sich von Haus aus übersehen läßt, deshalb unstatthaft, weil wegen des geringen Gewichts der Quecksilbersäule  $v_1$  und  $v$  nicht mehr wesentlich verschieden sind. Der Nenner  $v_1 - v$  der Formel für  $B$  also sehr klein ist. In der That wurden bei 100 mm Quecksilbersäule Abweichungen bis zu  $-26.7$  mm erhalten. Jedoch läßt sich die Verkürzung des Capillarbarometers durch einen einfachen Kunstgriff erreichen, ohne die Empfindlichkeit zu beeinträchtigen. Man braucht nämlich nur den geschlossenen Theil der Röhre, in welchem sich die abgesperrte Luft befindet, zu einer kleinen Kugel aufzublasen, deren Volumen in üblicher Weise durch eingefülltes Quecksilber bestimmt wird.

Auf Grund seiner Untersuchungen glaubt Fischer, daß einer praktischen Verwendung des Capillarbarometers Nichts im Wege stehen dürfte. „Zu verschiedenen Zwecken ist es dem gewöhnlichen Barometer sogar vorzuziehen, z. B. als Reisebarometer.“

meter, denn alle Vorsichtsmaßregeln, welche der Transport des gewöhnlichen Barometers nöthig macht, fallen bei dem Capillarbarometer fort. Ein nicht unwesentlicher Vorzug des Capillarbarometers ist die leichte Anfertigung und Billigkeit desselben."

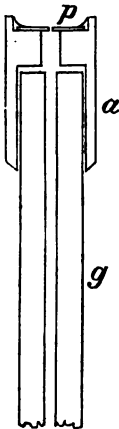
Im XXIV. Jahrg. dieses Jahrbuches, S. 134, ist ein von Melde angegebenes Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen kurz skizzirt worden. Mit dem zu diesem Zwecke von Melde erfundenen Apparate sind nun im mathematisch-physikalischen Institut der Universität Marburg von Heinrich Christ Versuche angestellt worden<sup>1)</sup>, die zu dem Ergebniß geführt haben, daß dieser Apparat nicht nur sehr brauchbare Resultate liefert, sondern auch ein sehr schnelles und bequemes Arbeiten gestattet und mit diesen Vorzügen auch noch Klarheit und Durchsichtigkeit in seiner Construction und Wirkungsweise vereinigt. Die Ausströmungsmethode, welche bei dem Melde'schen Verfahren angewandt wird, steht allerdings an Genauigkeit der Resultate zurück hinter den Methoden, welche die Dichte durch Wägung bestimmen; dafür nehmen aber diese sehr viel Zeit, auch wegen der nöthigen Correctionen große Sorgfalt und Aufmerksamkeit in Anspruch und sind nur bei großen zur Verfügung stehenden Gasmengen anwendbar.

Der Haupttheil des Melde'schen Apparates ist eine Glasröhre von 1 bis 2 mm Lichtem, 6 bis 8 mm äußerem Durchmesser und ungefähr 1 m Länge. Dieselbe wird auf der einen Seite mit einem dünnen Plättchen aus Platinblech verschlossen, in dessen Mitte sich eine feine Oeffnung befindet, die man auf die Weise erhält, daß man mit einer feinen Nadel durch das Platinblech sticht und den entstandenen Grat auf glattem Amboss mit einem wohlpolirten Hammer wieder zuhämmert. Durch längeres Hämmern erreicht man außer großer Feinheit der Oeffnung auch möglichste Dünne des Plättchens. Da beim Melde'schen Apparat nur geringe Gasmenngen verwendet werden, so muß die Oeffnung sehr fein sein, weil sonst das Ausströmen zu rasch erfolgen würde. Deshalb empfiehlt es sich, die Platinfolie auf eine harte Unterlage, etwa ein Stück Messing, zu

1) Ueber die Anwendung enger Röhren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase. Inaug.-Diss. Marburg 1890.

legen und mit der Nadel hineinzustechen, so daß nun bloß deren äußerste Spitze eine sehr kleine Oeffnung in das Platin macht, die man mit dem Hammer noch beliebig verkleinern kann. Dieses Plättchen wird mit Siegellack am Ende der Röhre befestigt, das zu dem Ende glatt zu schleifen ist. Statt dessen kann man auch auf die Röhre *g* (Fig. 10) zunächst ein eisernes oder stählernes Zwischenstück *a* und darauf das Platinblech *p* fitten. In Fig. 11 ist der Apparat dargestellt: *mm* sind ein Paar in 30 bis 40 cm Abstand aufgeklebte Papierstreifen, deren obere Ränder als Marken dienen; die Gummiringe *g g* dienen zur Aufhängung des Apparates in einer kleinen Holzgabel. Bei

Fig. 10.



der hier abgebildeten geraden Form der Glasröhre kommt es manchmal vor, daß der Quecksilbertropfen, welcher auf dem ausströmenden Gase ruht, herabfällt und die Ausströmungsöffnung verstopft. Es ist deshalb zweckmäßig, das Glasrohr etwa 5 cm von dem Ende umzubiegen, so daß das Tröpfchen dann an der tiefsten Stelle des Rohres liegen bleibt.

Soll der Apparat angewandt werden, so wird zunächst mittels eines kleinen Trichterchens eine Quecksilbersäule von 5 bis 15 cm in die Röhre gegossen; sollte sich dieselbe zertheilen, so wird sie mit Hilfe eines Eisendrahtes, dessen Ende mit einem Siegellacktröpfchen versehen ist, vereinigt. Diese Quecksilbersäule läßt man dann bis fast zum Platinplättchen hinuntersinken und schiebt über das stählerne Zwischenstück einen mit dem Gasometer in Verbindung stehenden Gummischlauch. Durch

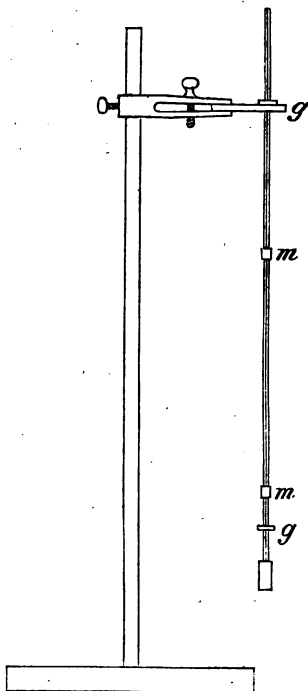
Niederlassen des offenen Röhrenendes bewegt man den Quecksilberfaden gegen dasselbe hin, das Gas strömt durch die feine Oeffnung in die Röhre. Dann entfernt man den Schlauch, kehrt das mit der Ausströmungsöffnung versehene Ende nach unten und läßt das Gas ausströmen, ohne die Zeit des Ausströmens zu bestimmen. Dies wiederholt man 2 bis 3 mal, so daß man überzeugt sein kann, ziemlich reines Gas in der Röhre zu haben. Bei dem eigentlichen Versuche aber wird die Zeit gemessen, binnen welcher der Quecksilberfaden von der oberen Marke *m* bis zur unteren sinkt. Dazu kann eine gewöhnliche Taschen-

uhr mit genügend hartem Schlag verwendet werden. Solche Uhren schlagen gewöhnlich Fünftel-Secunden, und durch Zählen jedes zweiten Schläges kann man die Ausströmungszeit des Gases ausreichend genau feststellen. Sind dann  $t$  und  $t'$  die Ausströmungszeiten für zwei Gase von den Dichten  $d$  und  $d'$ , so verhält sich  $d : d' = t^2 : t'^2$ , und für  $d' = 1$  ist also  $d = t^2/t'^2$ .

Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz für Drücke unter einer Atmosphäre bildet den Gegenstand einer Arbeit von E. van der Ven in Haarlem.<sup>1)</sup> Siljeström hat 1873 gefunden, daß das Product aus dem Drucke  $P$ , unter dem ein Gas steht, und seinem Volumen  $V$  bei Drucken unter einer Atmosphäre stets zunimmt, daß es sich also entgegengesetzt verhalte, als nach Regnault bei höheren Drucken. Zu dem entgegengesetzten Ergebniss kamen Mendeleeff und Kirpitschoff, über deren Arbeit im XV. Jahrg. dieses Jahrb. S. 105 u. f. berichtet worden ist. Davon weicht aber wieder das Resultat ab, zu welchem Amagat gelangt ist. Neuerdings hat dann Bohr gefunden, daß zwischen  $+11^\circ$  und  $+14^\circ$  Sauerstoff von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz abweicht, und Fuchs ist

zu dem Resultat gekommen, daß das Product  $PV$  für Luft mit abnehmendem Drucke zunächst etwas zu-, dann aber abnimmt. Van der Ven hat nun seine Versuche nach der Me-

Fig. 11.



1) Wiedemann's Ann. Bd. 38, S. 302.

thode von Siljeström, nur mit vollkommeneren Hilfsmitteln, angestellt. Bei dieser Methode wird ein constantes Volumen Luft  $V$  von constanter Temperatur ( $0^{\circ}\text{C}$ ) und bekannter Spannung  $P$  mit einem ebenso unveränderlichen Volumen  $V'$  von derselben Temperatur und sehr niedriger Spannung  $P'$  verbunden. Nach der Vereinigung beider Volumina wird die sich ergebende Spannung  $P''$  gemessen. Nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz müßte nun

$$\frac{V'}{V} = \frac{P - P''}{P'' - P'}$$

sein. Aus den Abweichungen von dieser Gleichung findet man dann die Abweichungen von dem genannten Gesetz. Das Ergebniß, zu welchem van der Ven gelangt, besteht nun im Folgenden:

Setzt man für Luft von ungefähr 248 mm Spannung  $PV = 1$ , so ist für Luft

von ungefähr 62 mm Spannung  $PV = 0.9873$

" " 31 " "  $PV = 0.9811$

" " 16 " "  $PV = 0.9740$

Diesen Werthen entspricht die Gleichung

$$PV = 0.9473 + 0.22 \cdot \log S,$$

in welcher  $S$  die ursprüngliche Spannung in Millimetern bedeutet. Van der Ven leitet aus seinen Versuchen noch den innerhalb der Beobachtungsgrenzen (von  $P = 248$  mm bis  $P = 16$  mm) geltenden Satz ab:

Wird das Volumen von Luft von niedriger Spannung in einem geschlossenen Raume verdoppelt, so verhält sie sich, als ob ihre Elasticität mit der Spannung abnähme.

### Ausf. 11.

Absolute Zählung der Schwingungen einer Stimmgabel.<sup>1)</sup> Wenn es sich darum handelt, die Schwingungszahl einer Stimmgabel nicht nur angenähert, sondern mit möglichst weitgehender Genauigkeit zu ermitteln, so ist es nicht

1) Leman, „Ueber die Normalstimmgabeln der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und die absolute Zählung ihrer Schwingungen“, in der Ztschr. für Instrumentenkunde, März, Mai u. Juni 1890.

statthast, die zu prüfende Gabel in unmittelbare Verbindung mit einem Zählapparat zu bringen, weil dadurch stets die Schwingungsbewegung beeinflusst werden würde. Man muß daher die Aufgabe auf indirectem Wege lösen, etwa so, daß man zunächst die zeitweilige Schwingungszahl einer mit dem Zählapparat verbundenen Hilfspgabel, zugleich aber das Verhältniß dieser Schwingungszahl zu derjenigen der eigentlich zu prüfenden Gabel bestimmt. An Stelle der Hilfstimmgabel kann auch eine schwingende Feder oder ein in gleichmäßige Umdrehung versetztes gezahntes Rad, beziehentlich eine stroboskopische oder Sirenenvorrichtung treten. Zur Vergleichung der beiden Schwingungszahlen, deren Verhältniß angenähert bekannt ist, bieten sich dann drei Hilfsmittel, ein akustisches, auf Zählung der Schwebungen beruhend, und zwei optische. Von den letzteren Mitteln besteht das eine in der Beobachtung der Lissajous'schen Figuren, das andere aber in der stroboskopischen Beobachtung einer Marke, die an den Schwingungen des einen Körpers theilnimmt und dabei einer durch den zweiten Körper intermittirend gemachten Beleuchtung ausgesetzt ist.

Die wesentlichsten Hilfsmittel, deren man sich bei Anwendung schwingender Körper bedienen kann, sind folgende:

1. Bei der graphischen Methode trägt die Hilfstimmgabel an der einen Zinke einen Stift, welcher bei sanfter Berührung auf einer senkrecht zur Schwingungsrichtung bewegten Fläche die Schwingungen in Gestalt einer Sinuslinie aufzeichnet. Neben dieser Linie markirt ein zweiter, mit dem Secundenpendel in Verbindung stehender Stift die einzelnen Secunden; statt dessen kann auch nach einem Vorschlag von Reichel die Gabel am Beginn einer jeden Secunde auf einen Moment von der Schreibfläche abgehoben und so durch kurze Unterbrechung der Wellenlinie der Anfang jeder Secunde bezeichnet werden. Die Vergleichung der schreibenden Stimmgabel mit der eigentlich zu untersuchenden kann auf optische oder auf akustische Weise erfolgen.

2. Bei König's Stimmgabeluhr greift eine Hilfstimmgabel von sehr niedriger Schwingungszahl (64 ganze Schwingungen in der Secunde) mittels eines einem Graham'schen Hafen ähnlichen Körpers in das Steigrad eines Uhrwerkes und wird dadurch in dauernder Schwingung erhalten; das Zeiger-



werk giebt unmittelbar die Umdrehung des Steigrades an. Bei sorgfältiger Ausführung functionirt dieser Apparat allerdings gut, aber selbst eine sehr geringfügige Abnutzung kann zur Folge haben, daß Zähne des Steigrades durchschlüpfen, wodurch systematische Fehler entstehen. Der niederen Schwingungszahl der Uhrgabel wegen ist das akustische Verfahren bei der Vergleichung ausgeschloffen.

Die Gefahr des Durchschlüpfens ist noch größer bei B. v. Lang's Methode, die im XXIII. Jahrg. dieses Jahrb., S. 128, beschrieben worden ist; die Vergleichung kann hier auf dreierlei Art erfolgen.

4. Bei Scheibler's Tonometer (vgl. dieses Jahrb. IV, S. 60) ist wegen des erforderlichen Aufsummirens einer großen Reihe einzeln beobachteter Werthe (Schwebungen zwischen je zwei benachbarten Stimmgabeln, deren eine sehr große Zahl zwischen zwei Stimmgabeln von einer Octave Intervall eingeschaltet find) eine starke Anhäufung von Fehlern zu besorgen.

5. Das Appunn'sche Sonometer (vgl. dieses Jahrb. V, S. 91) beruht auf demselben Princip, nur daß statt der Stimmgabeln Zungenpfeifen in Anwendung kommen. Zu dem Bedenken gegen den Scheibler'schen Apparat treten aber hier noch ein Paar andere. Nach den Erfahrungen von Helmholtz beeinflussen sich zwei solche Pfeifen in ihren Schwingungszahlen, wenn dieselben einem einfachen Verhältniß nahe kommen; auch ist die Schwingungszahl einer Zungenpfeife nicht ganz unabhängig von der Windspannung, und wenn man zur Vermeidung dieses Uebelstandes alle Pfeifen auf dieselbe Windlade setzt, so wird wieder die gegenseitige Beeinflussung um so stärker.

Bei Anwendung rotirender Körper kommen

1. Die bekannten Sirenen von Seebed, Savart und Caignard la Tour in Betracht. Indessen eignen sich dieselben zwar sehr gut zur näherungsweise Ermittlung der Schwingungszahlen tönender Körper, sie sind aber aus praktischen Gründen für feine Bestimmungen nicht geeignet. Bei den beiden ersten ist nämlich die Regulirung der Umdrehungsgeschwindigkeit, bei der Caignard'schen Sirene aber das Einstimmen auf die richtige Tonhöhe sehr schwierig. Robert Weber in Neuchâtel hat vor einigen Jahren eine Modification der Savart'schen Sirene (des Savart'schen Zahnrades)

angegeben,<sup>1)</sup> nach welcher das bei Savart gegen die Zähne des rotirenden Rades schlagende Blättchen nicht gegen die Zähne schlägt und dadurch einen Ton erzeugt, sondern es sind die Lücken zwischen den Zähnen mit einer nichtleitenden Masse ausgefüllt und indem das Blättchen auf dem Rade schleift, schließt und unterbricht es einen Strom und setzt dadurch eine Telephonmembran in Schwingungen. Indessen fehlen noch Erfahrungen über die auf diese Weise erreichbaren Resultate.

2. R. v. Oppolzer's stroboskopische Methode (dieses Jahrb. XXIII, S. 130) ist sehr elegant und keinem theoretischen Bedenken unterworfen.

3. Bei dem physischen Rad von P. Lacour ist in den Stromkreis, welcher den Elektromagnet eines Stimmgabelunterbrechers enthält, noch ein zweiter Elektromagnet eingeschaltet, welcher radial zu einem um seine Achse drehbaren gezahnten Rädchen aus weichem Eisen steht, wobei er mit dem einen seiner Pole dem letzteren möglichst nahe kommt, ohne es jedoch zu berühren. Wird nun das Rädchen in solche Geschwindigkeit versetzt, daß beim Stromschluß stets ein Zahn dem Magnetpol gegenüber steht, so rotirt es mit gleichförmiger Geschwindigkeit weiter und es gehen in jeder Stunde vor dem Magnetpole eine Anzahl Zähne vorbei, welche in einfachem Verhältniß zur Schwingungszahl der Unterbrechungsgabel steht. Ein Zählwert giebt die Umgänge des Rades an. Auch diese Methode ist einwandfrei.

4. Die von Lord Rayleigh (1883) angegebene Methode beruht auf demselben Gedanken, nur wird hier die Umdrehungsgeschwindigkeit stroboskopisch ermittelt.

Bei den von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführten absoluten Bestimmungen der Schwingungszahl ihrer Normalstimmgabeln handelte es sich anfangs darum, in kurz bemessener Zeit und mit möglichst einfachen Hilfsmitteln ein provisorisches, aber hinreichend zuverlässiges Ergebnis zu erlangen, um danach die unmittelbar dringliche Prüfung der Stimmgabeln der Militärcapellen innerhalb der für gewöhnliche Stimmgabeln festgesetzten Genauigkeitsgrenzen ausführen

1) Journ. de Phys., II, 3, p. 535; Ztschr. f. Instrumentenkunde 1885, S. 136.

zu können. Durch Versuche mit der Caignard'schen Sirene wurde nun zwar dieser erste Zweck vollkommen erreicht, es zeigte sich aber, daß eine weitere Verfeinerung des Verfahrens, wie sie für die Prüfung von Präcisionsstimmgabeln erforderlich, auf diesem Wege wenig wahrscheinlich sei. Bei der im Verhältniß zur Masse ziemlich bedeutenden Oberfläche der Stimmgabeln sind dieselben ziemlich empfindlich gegen Temperaturschwankungen der umgebenden Luft, wie gegen die Wärmestrahlung von Seiten des Beobachters, und da erfahrungsmäßig eine Temperaturerhöhung um  $1^{\circ}$  durchschnittlich eine Abnahme der Schwingungszahl um 0.045 Einheiten zur Folge hat, so ist man genöthigt, die Temperatur der zu prüfenden Gabel auf etwa  $0.2^{\circ}$  genau zu ermitteln. Dieses Ziel erreicht man am einfachsten, wenn man die Gabel bis unmittelbar vor dem Anschlagen in ein Bad von Quecksilber stellt, welches unter allen Flüssigkeiten das stärkste Wärmeleitungsvermögen besitzt, wobei man noch dafür Sorge trägt, daß der Luftraum, in welchem die Gabel schwingt, nahezu dieselbe Temperatur besitzt wie das Bad. Die Temperatur der Gabel kann dann als gleich mit der des Bades angenommen werden. Diese Temperaturbestimmung ist aber nur bei Differenzbestimmung auf akustischem Wege anwendbar; denn bei der optischen Vergleichsmethode ist nicht wie hier die Lage der Gabel vollständig gleichgültig, sondern sie muß vielmehr längere Zeit vor Beginn des Versuches sorgfältig justirt werden. Deshalb aber können für präcise Bestimmungen nur diejenigen beiden Methoden in Betracht kommen, welche die Differenzbestimmung auf akustischem Wege gestatten, nämlich die graphische Methode und die mittels des phonischen Rades von Lacour. Beide sind nun, und zwar zur Erlangung einer ganz unabhängigen Controle, neben einander zur Anwendung gebracht werden.

Zu den ersten Versuchen wurde eine Stimmgabel von R. König in Paris verwendet, die bei  $20^{\circ}$  C genau 435 Schwingungen machen sollte. Sie ist von der großen, für Orchesterstimmung vorgeschlagenen Form und besitzt bei einer lichten Weite des Ausschnittes von 18 mm eine Zinkendicke von 6 und eine Breite von 14 mm. Bei nur mittelfeiner Politur überdeckte sie sich nach einiger Zeit mit einer feinen bräunlichen Oxydhaut, und es wurde deshalb in der Werkstatt der Reichs-

anstatt noch eine zweite Gabel von nahezu gleichen Dimensionen aus deutschem Gußstahl hergestellt, deren Oberfläche überall mit der höchsten Politur versehen wurde und bei welcher auch zur besseren Sicherung gegen etwaige Beschädigungen alle Kanten und Ecken mit einem Radius von etwa 1 mm abgerundet waren. Beide Gabeln sind mit großen Schallkästen versehen.

Während bei den ersten roheren Versuchen mit der Sirene die Stimmgabel im freien Zimmer angeschlagen wurde, ließ man sie bei genaueren Bestimmungen stets im Innern eines zur Temperaturmessung eingerichteten Thermostaten schwingen. Derselbe besteht aus einem auf drei eisernen Füßen ruhenden doppelwandigen cylindrischen Gefäß von Kupferblech von 34 cm äußerem und 16 cm innerem Durchmesser, außen 24, innen 16 cm Höhe, dessen Innenraum das Luftbad bildet, in welchem die Gabel schwingt, während sich in dem das Ganze umschließenden Zwischenraum Wasser (nahezu 18 Liter) befindet, das durch eine unter den Boden gesetzte Flamme erwärmt werden kann. Die äußere Mantelfläche, sowie die ringförmige Außen- und Innenwand verbindende Decke sind mit einer 1 cm starken Filzschicht bekleidet. Der Innenraum ist oben durch einen gleichfalls mit Filz bedeckten Deckel geschlossen, der in der Mitte eine freisförmige Oeffnung von ungefähr 4 cm Durchmesser besitzt, durch welche die an ihrem Schallkasten hängende Stimmgabel eingeführt wird, wobei der Schallkasten mit seiner Decke auf dem Deckel ruht und die Oeffnung schließt. Wird die Gabel vor dem Einsetzen angeschlagen, so schwingt sie in dem Innenraume weiter, während der Schallkasten den Ton nach außen abgibt. In der ringförmigen Decke des Thermostaten befinden sich ferner auf einem Durchmesser zwei Oeffnungen von etwa 4.5 cm Weite, durch welche zwei 20 cm tiefe schmiedeeiserne Gefäße von 4 cm lichter Weite, die mit Quecksilber gefüllt sind, in das Wasser eingesenkt werden. In das eine wird geraume Zeit vor Beginn der Versuche die sorgfältig mit Benzol gereinigte Gabel gesenkt, die Zinken nach unten, der Schallkasten durch ein aufgelegtes Gewicht beschwert; das andere enthält ein Thermometer, dessen Stand außen abgelesen wird. Von Zeit zu Zeit wird die Gabel ein wenig herausgehoben, um das Quecksilber mit einem eisernen Siebe umzurühren, ebenso wird auch das Wasser mit einem hölzernen Löffel durch eine

dritte Oeffnung in der Decke umgerührt. Das Quecksilber mit der Stimmgabel und das Luftbad nehmen dann eine bis auf wenige Zehntelgrad übereinstimmende Temperatur an, und man sorgt dafür, daß dieselbe der herrschenden Zimmertemperatur möglichst nahe kommt, damit die Gabel beim Herausheben ihre Temperatur nicht ändert. Es bleiben nämlich oft kleine Tröpfchen an der Gabel hängen, die man vor dem Einhängen in die Luftkammer mit einem steifen Borstenpinsel entfernen muß, was immer einige, wenn auch nur kurze Zeit erfordert. Sobald man übrigens die Gabel aus dem Quecksilber gehoben, kommt an ihre Stelle das bisher in der Luftkammer befindliche Thermometer, dessen Angabe nun maßgebend ist.

Um der Befürchtung zu begegnen, daß die durch das Auf-  
 liegen des Schallkastens auf der Filzdecke des Thermostaten  
 erzeugte Dämpfung auch störend auf die Schwingungszahl wirken  
 könnte, wurde später die Filzschicht noch mit einer Pappscheibe  
 bedeckt und in die Decke genau über den Außenwänden drei  
 kleine Knöpfchen aus Hartgummi eingesetzt, auf denen der  
 Kasten ruhte.

Bei den Versuchen bediente ein Beobachter den Thermo-  
 staten, notirte die Temperatur und schlug die Stimmgabel an,  
 der andere aber überwachte die eigentliche Zählung und regi-  
 strirte die Schwebungen.

Aus 9 Versuchen mit dem phonischen Rade ergab sich  
 für die König'sche Stimmgabel bei  $15^{\circ}$  die Schwingungszahl  
  $435 \cdot 200 \pm 5$ .

Rechnet man für  $1^{\circ}$  Temperaturzunahme eine Verminderung der  
 Schwingungszahl um 0.047, so ergibt sich für  $20^{\circ}$  der Werth  
 434.965.

Drei Versuche nach der graphischen Methode mit Hilfe  
 eines Trommelchronographen gaben bei  $15^{\circ}$  den wahrschein-  
 lichsten Werth

$$435 \cdot 192 \pm 6,$$

woraus für  $20^{\circ}$  die Schwingungszahl 434.957 folgt. Beide  
 Werthe sind unter sich und mit der König'schen Angabe in  
 befriedigender Uebereinstimmung.

Zur Bestimmung der Schwingungszahl der zweiten Nor-  
 malstimmgabel waren die angestellten Versuche noch nicht aus-  
 reichend.

Messung der Tonstärke. — Die Intensität  $T$  fortschreitender Wellen ist nach Lord Rayleigh gleich der Arbeit, die in der Einheit der Zeit durch die Einheit der Fläche geht, und wird dargestellt durch die Formel

$$J = 11.5 \Delta^2 \text{ kgm,}$$

in welcher  $\Delta$  die größte Druckänderung  $\delta$ , dividirt durch den Normaldruck  $D_0$  (760 mm Quecksilber) bedeutet. Es ist demnach  $\Delta$  ein sehr bequemes Maß für die Tonstärke, da man hierbei unabhängig ist von der Tonhöhe.

Darauf gerichtete Versuche hat Max Wien ausgeführt,<sup>1)</sup> und zwar beziehen sich dieselben ausschließlich auf Töne, nicht auf Geräusche.

Die Luftverdichtungen und Verdünnungen eines Tones sind in freier Luft äußerst gering, erfahren aber eine bedeutende, ihrer Größe nach bestimmbare Verstärkung in einem Helmholtz'schen Resonator, dessen Eigenton mit dem Ton außen übereinstimmt. Doch hat Wien nicht diese Druckdifferenzen selbst gemessen, sondern zunächst nur eine ihnen proportionale Größe dem Auge sichtbar und damit meßbar gemacht, also eine Größe, deren Quadrat der Intensität des zu messenden Tones proportional ist.

Zu dem Zwecke wurde die Oeffnung des Resonators, welche sonst ins Ohr gesteckt wird, erweitert und daran die obere Hälfte der Kapsel eines Aneroidbarometers luftdicht angelöthet, die dann die Stelle des Trommelfelles einnahm. Da nun außen der Druck constant war, innen im Resonator aber sich änderte so mußte die dünne Platte sich bewegen, und diese Bewegungen wurden erheblich vergrößert dadurch, daß der Eigenton der Platte mit dem des Resonators in Uebereinstimmung gebracht wurde. In der Mitte der Kapsel war nun ein Stift angebracht, der gegen ein Stück feinsten Uhrfederblech stieß, an dessen Ende ein leichter Spiegel aufgefittet war. Erklang nun in der Nähe des Resonators sein Eigenton, so gerieth die Platte in Schwingungen und der Spiegel drehte sich rasch hin und her, wobei der Drehungswinkel proportional dem Ausschlag des Stiftes war. Mit Hilfe eines Fernrohres wurde im Spiegel das Bild eines hell beleuchteten Spaltes betrachtet, welches als ein breites helles Band erschien. Die Breite desselben,

1) Wiedemann's Ann. Bd. 36, S. 834.

welche der Druckdifferenz proportional ist, wurde auf einer im Brennpunkte des Fernrohrsoculars angebrachten Scala auf Glas gemessen.

Um aber die Druckdifferenz eines Tones in absolutem Maße angeben zu können, ist nöthig, daß man erstens die Druckdifferenzen im Resonator in absolutem Maße bestimmt und zweitens das Verhältniß derselben zu denen außerhalb im freien Raume kennt.

Um den ersten Zweck zu erreichen, wurde zunächst zu jedem „empfindlichen“ Resonator ein anderer „absoluter“ Resonator von denselben Dimensionen hergestellt, dessen Kapsel aber einen drei bis vier Octaven höheren Eigenton hatte, was durch größere Dicke und weniger elastisches Metall erreicht wurde. Indem nun Wien auf beide zusammengehörige Resonatoren aus einer und derselben Entfernung einen Ton wirken ließ und die Ausschläge des Spiegels verglich, erhielt er eine Verhältnißzahl, mit deren Hilfe sich die Ausschläge des „empfindlichen“ Resonators auf die des „absoluten“ reduciren ließen. Für zwei Resonatoren mit den Schwingungszahlen 220 und 440 (ungefähr  $a$  und  $a^1$ ) ergaben sich diese Verhältnisse zu  $1:29.6$  und  $1:40.6$ . Ferner aber wurde der Resonator verschlossen gehalten und der Druck in ihm vermehrt und vermindert, wobei festgestellt ward, daß einem Scalentheile Ausschlag bei dem Resonator  $a$  ein Wasserdruck von  $0.83$  mm, bei  $a^1$  aber ein solcher von  $1.60$  mm entsprach. Damit war die Angabe der Druckdifferenzen im Resonator in absolutem Maße ermöglicht.

Das Verhältniß der Druckdifferenzen im Resonator und außerhalb läßt sich sowohl durch Rechnung als durch Beobachtung finden. Letztere Bestimmung erfolgt in der Weise, daß man die Ausschläge bestimmt, welche einmal bei geschlossenem Resonator durch die äußeren, ein ander Mal bei offenem Resonator durch die Differenz der inneren und äußeren Druckdifferenzen verursacht werden. Beide Bestimmungen führten allerdings nicht zu den gleichen Resultaten, was nicht verwundern darf, da in den Formeln die Reibung nicht berücksichtigt, auch sonst nicht allen Forderungen der Theorie genügt ist. Im Mittel aus beiden ergab sich für den Resonator  $a$  die Zahl  $44.2$ , für  $a^1$   $35.3$ .

Aus diesen Versuchen fand nun Wien, daß die Intensität

eines Tones, der  $n$  Scalentheile Ausschlag giebt, beim Resonator  $a$   $J = 0.000058 \cdot n^2 \text{ mg. mm}$ ,

bei  $a^1$   $J = 0.00097 \cdot n^2 \text{ mg. mm}$

beträgt. Damit hat er in seinem empfindlichen Resonator einen Apparat, mit dem die relative Amplitude eines Tones mit großer Genauigkeit gemessen werden kann, und mit Hilfe des absoluten Resonators kann man die Intensität auch mit einiger Sicherheit in absolutem Maße erhalten.

Mit diesem Hilfsmittel hat nun Wien zunächst untersucht, in welchem Verhältniß unsere Empfindung mit der Stärke des Reizes, also mit der Intensität des Tones wächst; dann wie bei gleicher physikalischer Intensität die Stärke der Empfindung von der Tonhöhe abhängig ist; und sodann hat er die Reizschwelle zu bestimmen versucht, d. h. das Minimum von lebendiger Kraft, das noch ausreicht zur Erregung einer Empfindung; endlich hat er noch ermittelt, wie die Intensität eines Tones sich mit der der Tonquelle zugeführten Energie ändert.

Die erste Aufgabe kommt auf eine Prüfung des Weber-Fechner'schen Satzes hinaus, nach welchem die Zunahme der Empfindung ( $\Delta E$ ) proportional ist dem Verhältniß der Reizzunahme zur Größe des Reizes ( $\Delta R/R$ ). Nach Wien's Erfahrungen gilt das Gesetz für Töne überall annähernd, nirgends aber genau.

Die Empfindlichkeit des Ohres für Töne verschiedener Höhe wächst ziemlich rasch mit der Tonhöhe. Setzt man sie für  $a^1 = 100$ , so ist sie für  $e^1 = 74.4$ , für  $a = 58.5$ , und für Geräusche ergibt sich aus Untersuchungen von Bierordt u. A. 37.4.

Der Reizumfang des Gehörs ist außerordentlich groß, größer als bei einem anderen Sinne. Wien giebt ihn zu 625000 Millionen an, d. h. wir können mit ungefähr derselben Genauigkeit procentuale Aenderungen eines Tones mit unserem Ohr bemerken, der nahe an der Reizschwelle liegt, wie eines 625000 Millionen mal so starken.

Die Reizschwelle fand Wien bei seinem Ohr für den Ton  $a^1 = 0.59 \mu\mu$  Quecksilber, d. h. der schwächste noch eben wahrnehmbare Ton von dieser Höhe hebt und senkt die Quecksilbersäule im Barometer um diese Größe oder um  $0.00000059 \text{ mm}$ . Bei anderen Personen war diese Zahl meist etwas größer, bei einem musikalisch gebildeten Ohr aber war sie kleiner, und zwar war dieser letztere Werth etwa halb so groß wie der größte beob-



achtete. In Anbetracht des großen Reizumfangs sind also die Verschiedenheiten der Schwellenwerthe nur gering.

Für den Ton *a* erhielt Wien die Reizschwelle =  $0.70 \mu\mu$ .

Dieselbe Aufgabe, die Bestimmung der geringsten Energie, welche noch im Stande ist, einen Ton zu erzeugen, haben früher Töppler und Boltzmann auf verschiedene Weise experimentell zu lösen versucht. In Zehnmilliontel-Erg <sup>1)</sup> erhielt der Erstere den Werth 10000, der Letztere 4500; neuere Untersuchungen von Wead mit Stimmgabeln von verschiedener Höhe ergaben folgende Werthe:

$c^1$	$g^1$	$c^2$	$g^2$	$c^3$
280	26	110	2200	710

Da diese Zahlen große Schwankungen zeigen, so hat A. Stefanini <sup>2)</sup> die den Rechnungen Wead's zu Grunde liegenden Formeln einer Prüfung unterworfen, und er hat in der That eine wesentlich andere Formel gefunden für die mittlere kinetische Energie, welche beim Ersterben des Tones zu dem Ohr gelangt. Für die erwähnten fünf Stimmgabeln erhält er dann die Zahlen

1737	1151	3260	3334	1151,
------	------	------	------	-------

die verhältnißmäßig weniger schwanken als die Wead'schen.

Endlich hat Stefanini auch noch, entsprechend den Beobachtungen von Bierordt und Oberbed, die Bewegungsgröße statt der Energie zu Grunde gelegt und dabei die folgenden Zahlen erhalten:

29.96	20.88	35.36	37.8	13.47,
-------	-------	-------	------	--------

welche ungefähr ebensogut stimmen wie die vorhergehenden. Es erscheint hiernach nicht möglich eine Entscheidung darüber zu treffen, ob die Bewegungsgröße oder ob die Energie maßgebend ist für die physiologische Tonstärke.

Wir kehren nach dieser Einschaltung zurück zu den Untersuchungen Wien's.

1) Zur Erläuterung sei daran erinnert, daß man unter der Krafterinheit oder der Dyn die Kraft versteht, welche eine Secunde lang auf die Masse eines Gramms wirkend diesem die Geschwindigkeit von einem Centimeter ertheilt, und daß die Einheit der Arbeit oder das Erg die Arbeit ist, welche eine Dyn leistet, wenn sie einen Körper um ein Centimeter bewegt.

2) Atti della R. Accad. di Lucca, XXV, p. 239; Weibl. j. b. Ann. d. Phys. XIII, S. 636.

Die Abhängigkeit der Tonstärke von der Energie, welche man der Tonquelle zuführt, wurde mittels einer Sirene und einer Pfeife untersucht. Bei der Sirene ergab sich die Intensität des Tones bei schwachem Druck ziemlich genau proportional der lebendigen Kraft. Bis zur Druckhöhe von 13.5 mm Wasser ergab sich nur ein dem Ohr nicht wahrnehmbarer Verlust von ungefähr 10 Procent; dann aber wuchs bei größerer Geschwindigkeit die Reibung, so daß bei einem Druck von 35 mm schon 37.3 Procent Energieverlust eintrat.

Bei einer gedeckten Pfeife war die Intensität des Schalles durchaus nicht proportional der Energie, sondern von einem bestimmten Drucke (6—7 mm Wasser) an, bei welchem überhaupt die Pfeife erst zu tönen beginnt, steigt sie ziemlich schnell bis zu ihrem Maximum, um dann langsamer wieder abzunehmen infolge der größeren Reibung und dadurch, daß ein größerer Theil der Energie auf den ersten Oberton übergeht.

Endlich hat Wien auch noch die Ausbreitung der Schallintensität im Raume mittels seiner Resonatoren untersucht. Das hier in Frage kommende theoretische Grundgesetz sagt, daß der Schall, wenn er sich ohne Hindernisse ausbreitet, proportional dem Quadrat der Entfernung abnimmt. Eine experimentelle Bestätigung scheint dieses Gesetz bisher noch nicht gefunden zu haben, Bierordt und Oberbeck haben sogar aus ihren Versuchen das Resultat abgeleitet, daß die Schwächung bei Geräuschen eher proportional der Entfernung selbst sei. Wien's Untersuchungsmethode war sehr einfach: Schallquelle und Empfänger wurden in verschiedene Entfernung von einander gebracht; war das Gesetz richtig, so mußte das Product aus Ausschlag und Entfernung immer denselben Werth behalten. Die Bedingung der freien Ausbreitung des Schalles war natürlich im Zimmer nicht zu erfüllen, weil hier die Reflexion an den Wänden störte; dagegen fand sich in der Charlottenburger Rennbahn ein einigermaßen geeigneter Platz, welcher weite, kahle Flächen darbot, wo als einzige bedenkliche Gegenstände nur die „Hindernisse“ sich befanden, die aber wegen ihrer geringen Höhe kaum schädlich wirken konnten. Als Tonquelle diente eine gedeckte Pfeife mit besonders kräftigem Ton, welche auf einen kleinen Blasbalg gesteckt war. Die Entfernungen wurden von etwa 20 bis 150 m geändert. Im Ganzen zeigen die Resultate

eine etwas raschere Abnahme der Tonstärke als dem Gesetz entspricht, aber dessenungeachtet kann man wohl das letztere als bestätigt betrachten; denn mit der Voraussetzung, daß die Abnahme proportional der Entfernung erfolgt, sind die erhaltenen Ausschläge nicht in Einklang zu bringen. Die Abweichungen von der Theorie sind wahrscheinlich hervorgerufen durch die Reibung an dem mit Gras bewachsenen Boden, durch die Unruhe der Luft und theilweise wohl auch durch kleine Unebenheiten des Bodens.

Objective Darstellung der Schallintensität. — Um den Luftdruck in den Knoten (Punkten größter Druckänderung) schwingender Luftsäulen in allen Phasen der Bewegung zu messen, hat A. Raps ein sinnreiches Verfahren angewandt<sup>1)</sup>, welches auf dem zu Beobachtung rascher Bewegungen so häufig benutzten stroboskopischen Princip beruht. Wollte man an die Stelle einer Pfeife, an welcher die schwingende Luftsäule einen Knoten hat, ein Manometer ansetzen, so würde dieses nicht im Stande sein, den schnellen Druckveränderungen zu folgen. Letzteres wird aber ermöglicht, wenn man zwischen Knoten und Manometer ein Ventil anbringt, das während jeder Schwingung nur einen Moment geöffnet ist. Findet die Oeffnung immer genau in derselben Phase statt, so wird das Manometer allmählich constant werden und den Druck im Knoten bei dieser Phase anzeigen. Man wird zu dem Zwecke dem Mechanismus, welcher das Ventil öffnet und schließt, genau soviel Schwingungen ertheilen müssen, wie die Luftsäule in der Pfeife macht. Wenn aber die Schwingungen dieses Mechanismus nicht ganz genau mit denen der Luft in der Pfeife übereinstimmen, so wird die Phase, bei welcher das Ventil sich öffnet, allmählich eine andere werden. Hat sich nun während einer Oeffnung des Ventils zwischen dem Druck in dem Knoten und im Manometer das Gleichgewicht hergestellt, so wird bei der nächsten Oeffnung wieder ein Druckunterschied vorhanden sein. Derselbe wird aber bei geringem Phasenunterschied so unbedeutend sein, daß die kurze Zeit der Oeffnung des Ventils zur Ausgleichung ausreicht. Das Manometer wird dann nicht feststehen, es wird vielmehr sehr verlangsam, aber in richtiger Folge alle Druckzustände an-

1) Wiedemann's Ann. Bd. 36, S. 273.

zeigen, welche im Knoten der Luftsäule während einer Schwingung eintreten.

Rapß wandte bei diesen Versuchen zwei Arten von Ventilen an, ein elektromagnetisches und ein Stimmgabelventil. Das erstere besteht aus einem Gehäuse, das auf der einen Seite an der Stelle des Knotens an die Pfeife angeschraubt wird, während auf der anderen die Pole eines Elektromagneten hineinragen, zwischen denen ein Luftcanal nach dem Manometer führt. Ein Regelventil, welches das Gehäuse in zwei Theile theilt, wird durch eine Spiralfeder geschlossen gehalten, wenn kein Strom durch den Elektromagneten geht. Tritt aber der Strom ein, so wird der auf der breiten, den Magnetpolen zugewandten Seite des Ventils befindliche Anker angezogen und das Ventil geöffnet. Eine besondere Einrichtung gestattet, die Amplitude der Ankerbewegung zu reguliren. Um diese Bewegung beobachten zu können, besteht das Gehäuse theilweise aus einem Glaszylinder. Die Oeffnung und den Schluß des Stromes besorgt eine elektromagnetisch erregte Stimmgabel, deren Tonhöhe sehr nahe mit derjenigen der Pfeife übereinstimmt.

Da bei diesem Ventil der Stromschluß nicht genügend kurz war im Vergleich zur Schwingungsdauer, auch die Dauer der Oeffnung des Ventils nicht bestimmt werden konnte, so wurden die Intensitätsbestimmungen meist mit dem Stimmgabelventil ausgeführt. Dasselbe besteht aus zwei parallelen, sorgfältig polirten Schiebern aus glashartem Stahl, deren jeder mit einem schmalen, 0.75 mm breiten Spalt versehen ist. Der eine Schieber ist fest mit dem Knoten der Pfeife verbunden, der andere aber ist an der einen Zinke einer elektromagnetisch erregten Stimmgabel angebracht und wird von ihr senkrecht zur Spaltrichtung über den ersten Schieber hin- und hergeführt, und sein Spalt steht in Verbindung mit dem Manometer. Damit die Bewegung bei luftdichtem Abschluß mit möglichst geringer Reibung stattfinden konnte, wurde etwas Petroleum zwischen beide Schieber gebracht. Liegen beide Spalte übereinander, so gleicht der Druck im Manometer und im Knoten sich aus.

Zur Erzielung einer recht kurzen Schließungsdauer mußte die Amplitude der Stimmgabel möglichst vergrößert werden, und es gelang auch, dieselbe auf 4 bis 5 mm zu bringen. Das Ventil war geöffnet, wenn der Schieber durch die Gleich-

gewichtslage ging; und da dies bei jeder Schwingung zweimal eintrat, so mußte der Ton der Stimmgabel nahe mit der Octave des Pfeifentones übereinstimmen.

Da ein Wassermanometer wegen zu großer Trägheit und Reibung, sowie wegen der Schwierigkeit des Ablesens nicht zweckmäßig erschien, so wurde ein Membranmanometer von folgender Einrichtung verwendet. Ueber eine mit der Manometerleitung des Ventils in Verbindung stehende Messingtrommel ist eine Membran von Gummi oder Kidelinwellblech gespannt, in deren Mitte sich ein polirtes Stahlplättchen befindet, auf dem eine Stahlspitze aufliegt, die an dem einen Arm eines sehr beweglichen Hebels befestigt ist. Der andere Arm trägt einen kleinen Spiegel, dessen Drehungswinkel mittels Fernrohr an einer Scala abgelesen wird. Da die Spannung der Membran sehr veränderlich ist, so müssen die Angaben dieses Manometers vor und nach jeder Beobachtungsreihe durch Vergleichung mit einem Wassermanometer ausgewerthet werden. Man kann übrigens die Angaben des Manometers auch aufzeichnen lassen. Zu diesem Zwecke ist an dem zweiten Hebelarme statt des Spiegels ein langer Arm mit Stahlspitze angebracht, welche auf einer mit gleichmäßiger Geschwindigkeit rotirenden Trommel, die mit berußtem lichtempfindlichen Papier überzogen ist, hingeleitet. Nach Aufzeichnung der Manometercurven wird das Papier dem Lichte ausgesetzt, der Ruß abgewaschen und das Curvenbild fixirt.

Sehr schwierig war die Regulirung des Anblasestromes. Da es unumgänglich nothwendig war, die Tonhöhe der Pfeife wenigstens während einiger Manometerschwingungen vollständig constant zu erhalten, so mußte auch der Anblasestrom äußerst constant und namentlich frei von Stößen erhalten worden. Nun wurde der Luftstrom durch ein großes Root'sches Gebläse geliefert, das einen genügenden, aber stark und rasch schwankenden Druck gab. Um die Stöße aufzuheben wurde die Luft von dem Gebläse in ein Gefäß von 1 cbm Inhalt und aus diesem durch enge Röhren gepreßt, dann zur Ausgleichung allmählicher Druckschwankungen durch einen Hahn in ein Glockengasometer und von diesem durch einen zweiten Hahn zur Pfeife geleitet. Auf diese Art gelang es, geringere Drücke bis zu ungefähr 100 mm Wasserdruck bis auf 0.3 mm, stärkere bis zu 300 mm Wasser aber bis auf etwa 3 mm constant zu erhalten.

Die Abstimmung der Pfeife erfolgte theils durch Regulirung der Druckstärke mit Hilfe eines in eine Nebenleitung eingeschalteten Schraubenhahns, theils durch eine neben dem Labialrande der Pfeife angebrachte verstellbare Messingplatte. Die Tonhöhe der Gabel ließ sich durch auf die Zinken geschraubte Gewichte verändern.

Kaps hat nun auf die vorstehend angedeutete Art zunächst die Maxima und Minima des Druckes im Knoten einer gedeckten Pfeife von 360 mm Länge und 45·65 mm Durchmesser bei neun verschiedenen Anblasedruckern ermittelt; die Dauer einer Manometerschwingung betrug 6 bis 14 Secunden. Es ergab sich dabei, daß die Minimalwerthe in einem anderen Verhältnisse als die Maximalwerthe mit dem Anblasedrucke wachsen; die Gesamtverschiebung der Lufttheilchen in der Mundöffnung wurde durch Rechnung bei einem Anblasedruck von 44 mm Wassersäule gleich 4·578 mm, bei 308 mm Druck aber gleich 20·18 mm gefunden.

Genauere Untersuchungen der Schwingungsform bei drei Anblasedruckern, durch sorgfältige Ausmessung der aufgezeichneten Curven auf der Theilmaschine, wurden an einer Appun'schen Pfeife von quadratischem Querschnitt von 340 mm Länge und 60 mm Seite angestellt.

Bei 60 mm Anblasedruck und einer Dauer der Manometerschwingung von 40 Secunden zeigte sich kein Einfluß des dritten Partialtones.

Bei einem Anblasedruck von 190 mm Wasser betrug der Maximaldruckunterschied 258 mm, die Dauer einer Manometerschwingung war 5 Secunden. Als Verhältniß der Amplituden des Grundtones und des dritten Partialtones ergab sich 47·10 zu 3·124, als Phasendifferenz  $6^{\circ}56'$ .

Bei 400 mm Anblasedruck war der Maximaldruckunterschied 305 mm, die Dauer einer Manometerschwingung 2 bis 3 Secunden; der Einfluß des dritten Obertones machte sich schon deutlich in der Gestalt der Curven bemerklich, die Rechnung ergab für das Verhältniß der Amplituden 53·39 zu 13·88, und für die Phasendifferenz  $22^{\circ}21'$ , ein Einfluß des fünften Partialtones war nicht merklich.

Die Methode erwies sich auch als hinreichend empfindlich für Beobachtungen der Schallintensität in freier Luft, doch

hat Naps nach dieser Richtung keine eingehenderen Versuche angestellt.

Dagegen hat er mit Hilfe zweier Schallventile, von denen das eine im Knoten, das andere im Bauche (dem Ort kleiner Druckveränderungen) der Pfeife angebracht war, den experimentellen Beweis für den von Helmholtz auf theoretischem Wege abgeleiteten Satz gebracht, daß die Phasen der Bewegung im Bauch und im Knoten um  $\frac{1}{4}$  Schwingungsdauer auseinander liegen.

Wellensirene und Vocalsirene von Alfred Eichhorn in Lüneburg.<sup>1)</sup> — Im XVIII. Jahrg. dieses Jahrbuches, S. 131 u. f. ist die „Wellensirene“ beschrieben worden, welche Dr. R. König in Paris zu seinen Untersuchungen über Stoßtöne verwendet hat. Durch Zusammensetzung zweier Sinuskurven stellte er nämlich Curven her, reducirte dieselben photographisch und schnitt sie mehrfach hinter einander auf dem Mantel eines Cylinders oder am Rande einer kreisförmigen Scheibe aus. Wurde dann der Cylinder oder die Scheibe in Drehung um die Achse versetzt und gleichzeitig durch eine enge Spalte ein Luftstrom gegen die Fläche der Curve geblasen, so gab der Apparat, abgesehen von secundären Erscheinungen, zwei einfache Töne. Dr. Eichhorn hat nun versucht, vier Sinuskurven, entsprechend Grundton, Terz, Quinte und Octave zu combiniren, und nach mehrfachen Aenderungen der Intensitätsverhältnisse der Partialtöne ist es ihm gelungen, eine Wellenlinie zu construiren, welche beim Anblasen alle vier Töne deutlich und laut zusammen erklingen läßt.

Dieser Apparat, welcher von Stöhrer und Sohn in Leipzig gefertigt wird, liefert auf sehr überzeugende Art den Beweis, daß das Ohr fähig ist, eine zusammengesetzte Schwingungsform wieder in ihre Bestandtheile zu zerlegen.

Auch die Erzeugung von mehr als vier Tönen durch eine Curve gelang.

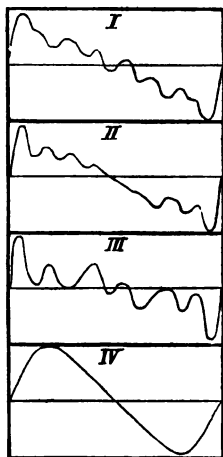
Eichhorn hat nun weiter versucht, auch die Vocalklänge auf solche Art nachzuahmen, und ist zu nicht ungünstigen experimentellen Ergebnissen gelangt. Er hat dabei die im XXII. Jahrg. dieses Jahrb., S. 139 u. f. besprochene Arbeit von Lahr

---

1) Wiedemann's Ann. Bd. 39, S. 148; „Praktische Physik.“ III. Jahrg. (1890), Heft 1, S. 21.

über die Graßmann'sche Vocaltheorie zu Grunde gelegt und 23 verschiedene Curven für die Vocale a, ä, e, i, o, ö, u, ü, zum Theil mit Benutzung der zwölf ersten Partialtöne entworfen. Von diesen ließen die beiden in Fig. 12 reproducirten Curven I und II ein deutliches a hören, III gab ein deutliches ä, IV einen weniger deutlichen u-Laut; noch undeutlicher wurde o erhalten, statt ü ergab sich ein u, die Versuche mit i gaben nur negative Resultate, ö und e waren noch nicht geprüft.

Fig. 12.



Neue Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Schalles in einer cylindrischen Röhre, welche Biolle und Bantier angestellt haben,<sup>1)</sup> führen zu dem Schlusse, daß wie auch immer der erste Impuls beschaffen sein mag, die Schallwelle einer bestimmten Form zustrebt, nach deren Annahme die verschiedenen Theile der Welle sich mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit fortpflanzen, die als die normale Geschwindigkeit des Schalles zu betrachten ist. Die Intensität des Schalles ist ohne Einfluß auf die normale Geschwindigkeit, wohl aber wachsen die excessiven Geschwindigkeiten einzelner Theile der Schallwelle mit der Intensität. Innerhalb der Grenzen, in welchen die Intensität musikalischer Töne sich hält, ist dieser Einfluß belanglos. Die Geschwindigkeit in freier Luft ist größer als in einer Röhre, wo der Einfluß der Wandung eine Verzögerung bewirkt, deren Größe im umgekehrten Verhältniß des Durchmessers steht und in einer Röhre von 1 m Durchmesser 0.46 m übersteigt. Die normale Geschwindigkeit des Schalles in trockener Luft von 0° C beträgt 331.10 m mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0.10 m.

### Optik.

Die Mechanik des Leuchtens ist trotz zahlreicher Messungen über die Vertheilung der Helligkeit im Spectrum und

1) Comptes rendus T. CX, p. 230.



die Lage der einzelnen Spectrallinien noch wenig aufgeklärt, und es hat deshalb E. Wiedemann den Versuch gemacht, die für die Mechanik des Leuchtens maßgebenden Factoren festzustellen, die einzelnen Schlußfolgerungen an Beobachtungen zu prüfen und die auftretenden Größen numerisch zu bestimmen.<sup>1)</sup>

Nach den neueren Anschauungen über die Constitution der Körper werden translatorische Bewegungen der Molekeln mit ihrem Schwerpunkte angenommen, ferner rotatorische und oscillatorische gegen den festgedachten Schwerpunkt, und zwar sowohl der materiellen Theile der Molekel, als auch der dieselbe umgebenden Aetherhülle.

Bei den Gasen bringen die translatorischen Bewegungen des Schwerpunktes nur ganz schwache Lichtemissionen hervor. Stokes hat aus ihnen das schwache continuirliche Spectrum erklären wollen, welches neben dem Linienspectrum des Natriums auftritt.

Daß die rotatorischen Bewegungen nicht zur Entstehung der Linien- und Bandenspectren Veranlassung geben können, hat Wiedemann schon 1878 nachzuweisen gesucht.

Ursache der Lichterzeugung in Gasen können, wie noch näher gezeigt werden soll, nur Schwingungen der materiellen Theile sein.

Bei festen Körpern und Flüssigkeiten können sowohl die Schwingungen der ganzen Molekeln um ihre Gleichgewichtslagen, als auch die intramolekularen der Atome, welche eine Molekel bilden, Lichtemission erzeugen. Erstere würden das beim Erhitzen aller festen Körper gleiche continuirliche Spectrum, letztere die Unterschiede in der Lichtemission verschiedener Körper bedingen.

Als Licht bezeichnet Wiedemann den ganzen Strahlencomplex zwischen dem äußersten Infraroth und dem äußersten Ultraviolett. Die das Leuchten hervorrufenden Bewegungen der Molekeln sollen Leuchtbewegungen heißen zum Unterschied von den ausgesandten Lichtschwingungen. Intensität der Lichtschwingungen ist diejenige in Gramm-Calorien für die Secunde gemessene Energie, welche die von den Körpermolekeln ausgehenden Lichtschwingungen mit sich führen; Leucht-

1) Wiedemann's Ann. Bd. 37, S. 177—248.

energieinhalt aber ist die Energie derjenigen Bewegungen der Molekeln oder ihrer Atome, welche das ausgestrahlte Licht hervorrufen. Erstere Energie ist durch die Abnahme der letzteren mit der Zeit bedingt.

Von Helligkeit wird gesprochen, wenn die Intensität mittels photometrischer Methode gemessen wird.

Nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie besteht bei constanter Temperatur ein bestimmtes Verhältniß zwischen den kinetischen Energien der der Temperatur entsprechenden translatorischen Bewegung und denen der intramolekularen Bewegungen, insbesondere auch zwischen ersterer und der Leuchtbewegung. Wird dieses normale Verhältniß gestört, so wird es mit der Zeit wieder hergestellt.

Wiedemann hat nun alle Lichterscheinungen, welche intensiver sind, als der betreffenden Temperatur entspricht, bei denen also die Energie der Leuchtbewegungen eine höhere ist, als dem normalen Verhältniß entspricht, als *Luminescenz* bezeichnet (vgl. dieses Jahrb. XXV, S. 171) und dabei je nach der Art der Erregung *Photoluminescenz* (Fluorescenz und einige Fälle von Phosphorescenz), *Elektro=*, *Chemie=* und *Triboluminescenz* unterschieden. *Luminescenztemperatur* nennt er diejenige Temperatur, bei der ein Körper, für sich unzersezt erhitzt, für eine in jedem Falle anzugebende Wellenlänge gerade Licht von derselben Helligkeit liefern würde, wie er es infolge der Luminescenzprocesse thut.

Man darf zunächst bei Gasen nicht annehmen, daß die Luminescenzerscheinungen durch verschiedene Geschwindigkeiten und dadurch erzeugte hohe Temperatur einzelner Molekeln bedingt sei; denn bei der großen Geschwindigkeit der translatorischen Bewegung, welche der Glühtemperatur entspricht, würden die meisten Substanzen, so vor allem die im Dampfzustande fluorescirenden und phosphorescirenden organischen Substanzen zersezt sein. Ebenso ist es bei festen und flüssigen Körpern, wo aber die Grenzen für die Geschwindigkeiten der Molekeln weit enger sind als bei Gasen.

Auf die Luminescenztemperatur hat man bei vielen Erscheinungen Rücksicht zu nehmen. So ist bei gewissen, noch näher zu definirenden intramolekularen Bewegungen die Temperatur, welche der Luminescenz entspricht, weit höher als die

am Thermometer gemessene Temperatur des luminescirenden Körpers. Die durch Energiezufuhr eingetretenen Energieänderungen sind dann in zwei Theile zu zerlegen, einen der herrschenden Temperatur entsprechenden, wie diese durch die translatorische Molecularbewegung definirt ist, und einen durch die intramoleculare Bewegung bestimmten. Mit solchen Luminescenzerscheinungen haben wir es z. B. zu thun, wenn Gase durch elektrische Entladungen ohne entsprechende Temperaturerhöhung zum Leuchten gebracht werden. Ebenso bei der Alkoholflamme, welche leuchtet, obwohl W. v. Siemens bewiesen hat, daß weit über  $1000^{\circ}$  erhitzte Gase noch kein Licht aussenden. Eine solche Flamme „liefert vor allem ultraviolette Strahlen; bei der Umsetzung der Bestandtheile des Alkohols mit dem Sauerstoff treten daher innere Bewegungen auf, für welche die entsprechende Luminescenztemperatur weit über der Temperatur der Flamme gelegen ist. Ähnlich dürfte es bei dem verbrennenden Schwefelkohlenstoff und Schwefel und in vielen anderen Fällen sein, so bei dem Leuchten des Phosphors bei niederen Temperaturen, dem Leuchten der arsenigen Säure bei dem Auskrystallisiren unter Umlagerung ihrer Moleküle u. s. f.“

Während in diesen Fällen das Auftreten innerer Bewegungen von anderer Temperatur als der durch das Thermometer angezeigten sich dem Auge kundgiebt, ist letzteres nicht der Fall, wenn die Luminescenz sich auf Strahlen größerer oder geringerer Wellenlänge als die mit dem Auge wahrnehmbaren beschränkt. Außer diesen Luminescenz erzeugenden oscillatorischen inneren Bewegungen können auch noch andere auftreten, wie rotatorische, die vielleicht bei der Leitung der Electricität in Elektrolyten eine Rolle spielen.

Für das Leuchten in Folge einer Temperaturerhöhung gilt der bekannte Kirchhoff'sche Satz, daß das Verhältniß zwischen dem Emissions- und dem Absorptionsvermögen für Licht für alle Körper bei ein und derselben Temperatur denselben, nur von der Temperatur des Körpers und der Wellenlänge des Lichtes abhängigen Werth besitzt. Dieser Satz, auf dem die Umkehrung der Spectrallinien beruht, gilt nicht bei der Luminescenz, wie das Verhalten fluorescirender Körper zeigt, welche Licht von anderer Brechbarkeit aussenden, als sie absorbiren.

Bezüglich der Ursache der Gültigkeit der Kirchhoff'schen Sätze

bei glühenden leuchtenden und bei luminescirenden Körpern erinnert Wiedemann daran, daß bei den Zusammenstößen der Molekeln eines Gases ein fortwährender Austausch zwischen translatorischer und intramolecularer Bewegung stattfindet. „Das Emissionsvermögen beruht nun darauf, wie leicht der bei den Zusammenstößen erzeugte, dem Leuchtenergieinhalt entsprechende Theil dieser intramolecularen Energie in Form von Lichtschwingungen wieder ausgegeben wird, also von den Reibungen zwischen den schwingenden Körpermoleculen und dem umgebenden Aether. Die Absorption hängt von derselben Größe ab, also auch von der Structur der Moleküle. Da aber einerseits das Emissionsvermögen um so größer ist, je größer diese Reibung, und da andererseits das Absorptionsvermögen gleichfalls mit dieser wächst, so müssen auch Absorptionsvermögen und Emissionsvermögen parallel gehen . . . Die Anwendbarkeit des Kirchhoff'schen Satzes auf Leuchterscheinungen setzt also eine gleichmäßige Verwandelbarkeit der intramolecularen Energie, speciell der Leuchtenergie in translatorische Energie und umgekehrt voraus . . . Liegen aber die Verhältnisse derart, daß die durch einfallendes absorbirtes Licht *u.* erzeugten intramolecularen Energien nicht schon nach wenigen Zusammenstößen sich rückwärts in translatorische Bewegungen umwandeln, so wird allmählich der Leuchtenergieinhalt gesteigert und eine neue Emission zu derjenigen, die durch die Temperatur bedingt ist, hinzugefügt; also eine Luminescenz erzeugt.“ Da hier die Bedingung des Kirchhoff'schen Satzes nicht vorhanden ist, so kann auch dieser nicht mehr gelten. Ueberhaupt scheint derselbe nur für den ideellen Fall, wenn in dem leuchtenden Körper durch die Absorption keine Steigerung der Leuchtbewegung hervorgerufen wird, streng gültig zu sein. Seine Gültigkeit vor allem bei leuchtenden Gasen ist übrigens quantitativ noch nicht geprüft worden, sondern die Prüfung hat sich beschränkt auf die qualitativ-quantitativen Consequenzen.

Das Luminescenzlicht ist nach Intensität und Farbe in hohem Grade abhängig von der Art der Erregung. Bei Fluorescenz und Phosphorescenz (Photoluminescenz) ist die Farbe des emittirten Lichtes bedingt von der des einfallenden, bei Elektroluminescenz rufen verschieden starke Entladungen verschiedene Strahlengattungen hervor, die nach entgegengesetzten Polen

gekehrten Grenzen der Schichten in Entladungsröhren zeigen verschiedene Farben u. Die Reihenfolge in der Stärke der Lichtemission kann sich bei zwei Körpern vollkommen umkehren, je nach Art der Lichterregung. So leuchtet Quecksilber, in Dampf- form in die Flammen gebracht, so gut wie gar nicht, giebt aber in Geißler'schen Röhren ein äußerst starkes Licht; Natrium dagegen leuchtet in beiden Fällen sehr hell.

In manchen Fällen gehen auch Luminesciren und Glühen neben einander her. So beruht in der Flamme ein Theil des Leuchtprocesses auf Chemiluminescenz, ein anderer auf Glüherscheinungen, z. B. sobald sich feste Theilchen abscheiden.

Bei allen Untersuchungen über das Leuchten sind zwei Kategorien von Erscheinungen zu trennen: solche wo stets dieselben Theilchen das Licht aussenden, wie bei der Fluorescenz, der Elektroluminescenz u., und sodann solche, wo immer neue Molekeln die Leuchtbewegungen ausführen, wie es bei der Verbrennung, der Oxydation des Phosphors, des Lophins, der Krystallisation der arsenigen Säure und den Leuchterscheinungen an phosphorescirenden Schwefelcalciumverbindungen der Fall ist. Hier behandelt Wiedemann nur Erscheinungen der ersten Art.

Bei der Mechanik des Leuchtens kommen neben einander zwei Factoren in Betracht: die Zufuhr der Leuchtbewegungen erzeugenden Energie und der Energieverlust durch Ausstrahlung des Lichtes. Erstere kann continuirlich erfolgen, so wenn wir einen Körper durch auffallendes Licht zum Photoluminesciren bringen, während in vielen anderen Fällen, z. B. bei den glühenden Gasen, eine discontinuirliche Erregung stattfindet.

Indem Wiedemann weiterhin die Intensitätsverhältnisse des von einem Körper ausgesandten Lichtes untersucht, unterscheidet er die beiden Fälle, daß der Körper dauernd erregt wird, und sodann, daß zu irgend einer Zeit die erregende Ursache entfernt wird und nun der Körper, sich selbst überlassen, allmählich seinen Leuchtenergieinhalt ausstrahlt.

Im ersten Falle erhält er für die Intensität  $i$  des Fluorescenzlichtes den Werth  $i = AJ/b$ , wo  $J$  die Intensität des auffallenden Lichtes ist,  $A$  den Bruchtheil der auffallenden Intensität bedeutet, der in der Zeiteinheit in erregte Intensität verwandelt wird, und  $b$  die Abklingungsconstante, d. h.

den reciproken Werth der Zeit, in welcher die Einheit der Intensität abgegeben wird, wenn der strahlende Körper auf der Intensität Eins erhalten wird. Diese Größe  $b$  hängt ab von der Stärke der Emission und von der Dämpfung, sei es bei den Zusammenstößen zweier Molekeln, sei es in Folge der Wechselbeziehungen zwischen den verschiedenen Atomen, die eine Molekel aufbauen. Die große Steigerung der Intensität des Fluoreszenzlichtes, welche eintritt, wenn man Lösungen fluorescirender Körper durch Zusatz von Glycerin, Gelatine u. dgl. zähe macht, läßt sich auf die Abnahme desjenigen Theiles von  $b$  zurückführen, welcher der Dämpfung durch Zusammenstöße entspricht.

Für den zweiten Fall ergibt sich der Satz, daß der gesammte Leuchtenergieinhalt gleich ist der Anfangsintensität  $i$  dividirt durch die Abklingungsconstante  $b$ .

Wiedemann unterscheidet bei der Untersuchung des Emissionsvermögens das wahre und das gesammte Emissionsvermögen. Er setzt nämlich die von der Gewichtseinheit eines Körpers in der Zeiteinheit ausgesandte Energie, welche in den Strahlen innerhalb des unendlich schmalen Specialbezirkes zwischen den Wellenlängen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  enthalten ist, gleich dem Product  $s_\lambda \cdot d\lambda$  und nennt nun  $s_\lambda$  das wahre Emissionsvermögen an der Stelle  $\lambda$ , bezogen auf die Gewichtseinheit, während das gesammte Emissionsvermögen zwischen den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  dargestellt wird durch das Integral (die Summe) jener Producte von  $\lambda = \lambda_1$  bis  $\lambda_2$ .

Wiedemann hat nun auch eine Anzahl Messungen in verschiedener Richtung angestellt, um die bei den vorstehend skizzirten theoretischen Untersuchungen angeregten Fragen experimentell zu lösen. Da bei diesen Messungen die Emissionen in Gramm-Calorien pro Secunde ermittelt werden sollten, so mußten zunächst die Angaben der zum Vergleich dienenden Amylacetatlampe auf absolute Intensitäten reducirt werden, was durch Vergleichung mit der Strahlung eines glühenden Platindrahtes geschah.

Bei einer ersten Versuchsreihe handelte es sich um Feststellung der Art und Weise wie die Intensität des Lichtes im Gelb (unmittelbar neben der Natriumlinie D) bei gesteigerter Gesamtstrahlung, also bei zunehmender Temperatur wächst. Es ergab sich dabei, daß die Strahlung im sichtbaren Spectrum

sehr viel schneller ansteigt, als die Gesamtstrahlung; während nämlich erstere beim Erhitzen des Drahtes von etwa  $700^{\circ}$  auf  $1000^{\circ}$  auf das 70 fache ansteigt, wächst letztere nur auf das  $3\frac{1}{2}$  fache. Auch ältere Beobachtungen lassen Ähnliches innerhalb des sichtbaren Spectrums erkennen. So findet Biolle, daß zwischen  $954^{\circ}$  und  $1775^{\circ}$  die Intensität der C-Linie auf das 154 fache, die der D-Linie auf das 319 fache, die der E-Linie auf das 307 fache wächst. Die Intensität nimmt also um so langsamer zu, je weniger brechbar die Strahlen sind. In der Gesamtstrahlung sind vor allem die infrarothten Strahlen enthalten, deren Anwachsen noch viel langsamer vor sich geht. Außerdem ergibt sich, „daß auch bei den höchsten Temperaturen die Strahlung im Infraroth einen weit überwiegenden Betrag zu der Gesamtstrahlung liefert. Denn das außerordentlich schnelle Wachsen der Strahlung im sichtbaren Theil des Spectrums genügt . . . nicht, auch nur einigermaßen das sehr viel langsamere im infrarothten zu compensiren.“

Für das gesammte Emissionsvermögen eines Grammes Platin von ungefähr  $1000^{\circ}$  fand Wiedemann den Werth

$$S = 2.2 \cdot 10^4 \text{ Gramm-Calorien pro Secunde.}$$

Da nun das absolute Gewicht eines Atoms Wasserstoff (berechnet auf Grund der Entwicklungen von Van der Waals)  $7.5 \cdot 10^{-23}$  g, das Atomgewicht des Platins 194 und also das absolute Gewicht eines Atoms Platin rund  $15 \cdot 10^{-21}$  g beträgt, so sendet ein Atom Platin bei  $1000^{\circ}$  etwa  $3.3 \cdot 10^{-16}$  Gramm-Calorien in der Secunde aus. Da die mittlere specifische Wärme des Platins zwischen  $0^{\circ}$  und  $t^{\circ}$  nach J. Biolle

$$c_0^t = 0.0317 + 0.000006 \cdot t,$$

ist, so braucht man zur Erhitzung von 1 g Platin von  $0^{\circ}$  auf  $1000^{\circ}$  38 Calorien und zur Erhitzung der Oberflächenschicht  $2 \cdot 10^{-4} \cdot 38 = 7.6 \cdot 10^{-3}$  Calorien, und es ist also die in einer Secunde bei  $1000^{\circ}$  ausgestrahlte Energiemenge etwa 600 mal so groß, als die durch Erwärmung von  $0^{\circ}$  auf  $1000^{\circ}$  zugeführte.

Bei einem Platindraht von 1 cm Länge und r cm Halbmesser sind die bei  $1000^{\circ}$  in der Secunde durch Strahlung verlorene Energiemenge M und die durch Erwärmung von  $0^{\circ}$  auf  $1000^{\circ}$  ihm zugeführte W durch die Formeln

$$M = 2\pi r \cdot 4.7, \quad W = r^2 \pi \cdot 21.5 \cdot 38$$

gegeben ( $\pi = 3.14159$ ) und es ist daher

$$W/M = 87. \text{ r.}$$

Von den weiteren Ergebnissen der Versuche Wiedemann's erwähnen wir zunächst seine Bestimmung des Gesamtmissionsvermögens von 1 g Natrium in absolutem Maße d. h. der von den beiden gelben Natriumlinien in der Bunsen'schen Flamme ausgestrahlten Energiemenge. Er findet dieselbe gleich 3210 Calorien in der Secunde, während sie, wie oben erwähnt, bei 1 g Platin 22000 Gramm-Cal. beträgt. Ein Atom Natrium, das  $1.7 \cdot 10^{-21}$  g wiegt, sendet also in der Secunde  $5.5 \cdot 10^{-18}$  Gramm-Calorien aus. Uebrigens kommt beim Natrium zu der Energie der gelben Strahlen noch diejenige der nach den Versuchen von E. D. Becquerel vorhandenen infrarothern Strahlen hinzu, so daß also das Gesamtmissionsvermögen des Natriums für alle Strahlengattungen zusammen größer als  $3.2 \cdot 10^3$  ist.

Das wahre Emissionsvermögen von 1 g Natrium für die Einheit der Breite im Spectrum ergibt sich durch Division der ausgesandten Energiemenge (im Durchschnitt 1600 Gramm-Cal. für jede Linie) mit der Breite einer Linie, die  $0.15 \mu\mu$  beträgt, sie ist also, wenn man  $1 \mu\mu$  als Einheit zu Grunde legt, gleich 10700 Gramm-Cal. Beim Platin beträgt diese Größe nur 2.1 Gr.-Cal., also nur den 5000sten Theil.

Eine Platinschicht von 1 qcm Oberfläche und  $10^{-5}$  cm Dicke, welche  $2 \cdot 10^{-4}$  g Platin enthält, ist fast undurchsichtig. Daher müßte eine Schicht Natriumdampf, die bei gleicher Oberfläche, entsprechend dem größeren Emissionsvermögen für ihre eigenen Strahlen, nur  $2 \cdot 10^{-1}/5000$  oder  $4 \cdot 10^{-8}$  g Na enthält, ebenfalls undurchsichtig sein. In einer von Wiedemann untersuchten Natriumflamme befand sich aber in einer Schicht von 1 qcm Oberfläche etwa 20mal soviel Natrium, diese Flamme hätte daher für gelbe Strahlen ganz undurchlässig sein sollen. In der That zeigte sich auch, wenn ein weißer Lichtstrahl dieselbe durchsetzte, in der Mitte einer jeden der hellen Natriumlinien eine dunkle Linie; aber, da die dunkle Linie auf die Mitte beschränkt blieb, so war die Absorption doch nicht so groß, als man nach dem Kirchhoff'schen Satze hätte erwarten sollen. Es treten also in der Natriumflamme neben den gewöhnlichen Leuchtphänomenen auch Luminescenzphänomene auf.



Es spielen sich ja auch in einer solchen Flamme äußerst verwinkelte chemische Prozesse ab.

Da die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Abklingungsconstanten  $b$  ziemlich verschiedene Resultate geben, so ist eine zuverlässige Ermittlung des Leuchtenergieinhaltes  $L = E_0/b$  nicht möglich;  $E_0$  bedeutet hier die durch die früher erwähnten Bestimmungen bekannte Energie, welche in der Zeiteinheit ausgesandt wird, falls der Zustand des Körpers derselbe bleibt. Nimmt man  $b = 10^8$  an, so ergibt sich mit Hilfe der früher erwähnten Werthe  $E_0 = 3 \cdot 2 \cdot 10^3$  für Natrium und  $2 \cdot 2 \cdot 10^4$  für Platin der Leuchtenergieinhalt bei

$$\text{Natrium } L = 3 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ Gramm-Calorien}$$

$$\text{Platin } L = 2 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \quad = \quad =$$

Setzen wir aber für Platin  $b = 10^3$ , was der Wahrheit näher kommen dürfte, da wir es hier mit einem festen Körper zu thun haben, so ist der Leuchtenergieinhalt bei

$$\text{Platin } L = 22 \text{ Gramm-Calorien.}$$

„Diese Zahlen stellen in calorischem Maße ... die wirkliche kinetische Energie der intramolecularen, die Lichtemission veranlassenden Bewegungen unter den obwaltenden Bedingungen des Leuchtens dar; wir erhalten damit zum ersten Male einen sicheren Einblick in die Größenordnung der Energie dieser Bewegungen und werden dadurch in den Stand gesetzt, auch über diese selbst bestimmtere Vorstellungen zu gewinnen.“

Wiedemann untersucht dann weiter, ob die Aetherhüllen der Molekeln oder deren materielle Theile die Bewegungen ausführen, welche den Leuchtenergieinhalt bestimmen, und da die erstere Annahme für Natrium und für Platin zu „ganz widersinnigen“ Resultaten führt, so gelangt er zu dem Schlusse, daß der Leuchtenergieinhalt durch Schwingungen der materiellen Molekeln und nicht durch solche des Lichtäthers bedingt ist. Es beruht also die Verschiedenheit der Spectra bei verschiedenen Substanzen auf dem verschiedenen Bau der Körpermolekeln, nicht auf dem der sie umgebenden Aetherhüllen. „Bei den sich frei durch den Raum bewegenden leuchtenden Atomen, welche die Linienspectren liefern, können diese Schwingungen nur in gegenseitigen Lagenveränderungen der ein materielles Atom zusammensetzenden Theilchen bestehen, welches somit kein absolut starres Gebilde sein kann;

sie sind also ganz analog den Schwingungen einer deformirten Kugel. Durch diesen Nachweis erhalten diejenigen theoretischen Betrachtungen einen sicheren Boden, welche die für jeden Körper besonderen Schwingungsbewegungen aus den für elastische Körper geltenden Gleichungen abzuleiten suchen. Bei den unzerseht leuchtenden Verbindungen, die selbst bei der größten Dispersion nicht in Linien auflösbare Banden liefern, sind es die Verrückungen der einzelnen ganzen Atome, die ein Molecül bilden, gegen einander, die das Leuchten hervorrufen.“

Selective Reflexion der Metalle. — Das Reflexionsvermögen der Metalle ist auf theoretischem Wege namentlich von Cauchy, Beer, Eisenlohr, Rottler und neuerdings von Voigt untersucht worden, und es hat sich ergeben, daß die optischen Eigenschaften vollkommen bestimmbar sind aus zwei Constanten, dem Hauptazimuth und Haupteinfallswinkel. Durch experimentelle Ermittlung dieser beiden Größen ist zuerst Jamin (1848) zu einer Bestimmung der Farben der verschiedenen Metalle gelangt, die mit der Erfahrung übereinstimmt. Später (1850) haben De la Provostaye und P. Desains das Reflexionsvermögen der Metalle direct gemessen und vorzüglich seine Abhängigkeit vom Incidenzwinkel einerseits und der auffallenden Strahlung andererseits festzustellen versucht. Doch sind nur in ersterer Hinsicht zufriedenstellende Ergebnisse erlangt worden, und auf Veranlassung des Prof. Kundt in Straßburg hat daher Heinrich Rubens versucht, mit den modernen Hilfsmitteln den Verlauf des Reflexionsvermögens der Metalle in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge genauer festzustellen.<sup>1)</sup>

Im Ganzen wurde das Reflexionsvermögen von fünf Metallen, nämlich Gold, Silber, Kupfer, Eisen und Nickel untersucht, wobei auch die verschiedenen Modificationen eines und desselben Metalles berücksichtigt wurden; doch waren bei allen Metallen, vielleicht mit Ausnahme des Goldes, die Abweichungen so gering, daß sie auf Rechnung verschiedener Politur gesetzt werden müssen. Die Messungen erfolgten an fünfzehn Stellen des Spectrums. In nachstehender Tabelle geben wir die Mittelwerthe für das Reflexionsvermögen der fünf genannten Metalle:

1) Wiedemann's Ann. Bd. 37, S. 249.

Wellenlänge	Reflexionsvermögen				
	Silber	Gold	Kupfer	Eisen	Nickel
0.45 $\mu^1$ )	87.0	43.4	53.0	58.7	61.7
0.50 "	88.3	56.1	54.8	57.7	61.0
0.55 "	90.3	71.1	70.0	56.1	62.1
0.60 "	92.7	80.5	77.7	57.6	63.4
0.65 "	93.3	85.3	80.7	59.6	65.8
0.70 "	94.5	90.3	83.3	61.4	67.8
0.80 "	95.2	92.4	85.4	63.6	70.4
0.90 "	95.8	95.2	87.3	64.7	73.1
1.00 "	96.5	96.8	88.9	69.0	77.4
1.15 "	97.0	97.3	89.5	72.3	80.4
1.40 "	97.4	97.0	91.3	74.3	81.7
1.65 "	97.7	97.0	93.0	78.4	83.9
2.00 "	97.3	95.4	93.9	80.5	84.5
2.3 bis 2.7 $\mu$	97.0	89.0	95.0	86.6	88.0
2.7 - 3.2 "	98.3	84.2	95.4	89.6	91.7

Daraus ergeben sich folgende Sätze:

1. Im Allgemeinen ist das Reflexionsvermögen im ultrarothem Gebiet des Spectrums größer als in dem sichtbaren.

2. Von den untersuchten Metallen zeigen die guten Leiter für Wärme und Electricität — Silber, Kupfer, Gold — ein stärkeres Reflexionsvermögen als die schlechten, Nickel und Eisen. Diese Regel bestätigt sich auch beim Platin. Zwar ist es nicht gelungen, vollkommen ebene und diffusionsfreie Platinspiegel herzustellen; indessen haben Versuche an dicken auf Glas niedergeschlagenen Platinspiegeln ein Reflexionsvermögen von 60 bis 70 Procent im sichtbaren Spectrum und von 70 bis 80 Procent im äußersten Ultraroth ergeben. Das mittlere Reflexionsvermögen des Platins stimmt aber mit dem des Eisens überein.

3. Die Metalle mit normaler optischer Dispersion, Gold und Kupfer, zeigen im sichtbaren Gebiet auch starke Aenderungen des Reflexionsvermögens mit der Wellenlänge.

Aenderung der Lichtgeschwindigkeit in Metallen mit der Temperatur. — Im Anschluß an unseren Bericht über Kundt's Ermittlung der Brechungssexponenten der Metalle und der Geschwindigkeit des Lichtes in denselben auf S. 154 u. f. des vorigen Jahrganges dieses Jahrbuches

1)  $1\mu = 0.001\text{ mm.}$

sei hier noch erwähnt, daß neueren Untersuchungen desselben Physikers zufolge <sup>1)</sup> die Brechungssexponenten der Metalle nahezu einen und denselben Temperatur-Coefficienten haben, nämlich 0.0036, d. h. der Brechungssexponent nimmt für jeden Grad Temperaturzunahme um diesen Theil zu, und die Lichtgeschwindigkeit nimmt also um diesen Theil ab. Es stimmt diese Zahl nahezu überein mit der Größe 0.0037, um welche nach Arndtsen die galvanische Leitungsfähigkeit der reinen festen Metalle im Mittel abnimmt für 1° C Temperaturzunahme. Clausius hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß dieser Werth nahezu übereinstimmt mit dem Ausdehnungscoefficienten der Gase, welche dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgen ( $1/273$ ). Demnach würde die Lichtgeschwindigkeit in einem Metalle umgekehrt proportional der absoluten (von  $-273^{\circ}$  C gezählten) Temperatur sein. Da auch das galvanische Leistungsvermögen die gleiche Beziehung zur absoluten Temperatur zeigt, so bleiben in einem und demselben Metall bei Aenderung der Temperatur Lichtgeschwindigkeiten und galvanisches Leistungsvermögen einander proportional.

Es verdient übrigens Erwähnung, daß die Aenderung des Brechungssexponenten mit der Temperatur bei den Metallen viel größer ist als bei anderen Körpern; bei Glasarten beträgt sie für 1° C nur etwa 0.000003 bis 0.000007, bei Steinsalz — 0.000037, bei einer Anzahl Flüssigkeiten 0.0004 bis 0.0006.

Eine Veränderung der Dispersion der Metalle mit der Temperatur ist noch nicht sicher nachgewiesen.

Merkwürdigerweise hat Siffingh eine Aenderung der Reflexionsconstanten der Metalle mit der Temperatur nicht nachzuweisen vermocht. Auch Drude hat bei neueren Reflexionsbeobachtungen an Silber, Platin und Gold nichts derart beobachtet. <sup>2)</sup>

Lichtemission glühender Metalle. — Im XXIV. Jahrg. dieses Jahrbuches, S. 149, haben wir der Versuche Weber's gedacht, denen zufolge die verschiedenen festen Substanzen auf verschiedene Temperaturen erwärmt werden müssen,

1) Wiedemann's Ann. Bd. 36, S. 824.

2) Dieb. Bd. 39, S. 538.

um die ersten Spuren beginnender Strahlung, graues Licht, auszusenden, während man früher, gestützt auf eine vor etwa 40 Jahren von J. Draper ausgeführte Untersuchung, annahm, daß alle festen Körper bei derselben Temperatur von  $525^{\circ}\text{C}$  zu glühen beginnen. Später hat nun R. Emden in Zürich die Weber'sche Arbeit ergänzt durch nähere Bestimmung der Temperatur der beginnenden Graugluth<sup>1)</sup> und dabei folgende Werthe gefunden:

Neusilber . . .	403 <sup>0</sup>	Platin . . . .	408 <sup>0</sup>
Platin (unrein)	404	Silber . . . .	415
Eisen . . . . .	405	Kupfer . . . .	415
Messing . . . .	405	Gold . . . . .	423
Palladium . . .	408		

Für Kohle hatte Weber gefunden, daß das erste beim Glühen auftretende Grau durch Strahlung von der Wellenlänge der grüngelben Strahlen hervorgerufen wird. Diesen Satz hat nun Emden auch bei den Metallen bestätigt gefunden, und die vorstehenden Zahlwerthe geben also an, „bei welchen Temperaturen die Energie der von einem erwärmten Metalle ausgesandten grüngelben Strahlung ein und denselben Werth erreicht.“

Die wichtigste Rolle bei diesen Beobachtungen spielte das Auge des Beobachters. Zur Wahrnehmung des ersten, düstersten Grau ist absolute Dunkelheit erforderlich, und es wurden deshalb die Versuche im Dunkelmzimmer bei Nacht ausgeführt. Am Tage ließ sich infolge der in Dunkelheit rasch gesteigerten Empfindlichkeit des Auges in dem Dunkelmzimmer schon nach 10 bis 15 Minuten an einzelnen Stellen Licht entdecken, obwohl die empfindlichsten photographischen Platten vollständig schleierfrei entwickelt werden konnten. Schon diese geringsten Lichtspuren wirkten äußerst störend. Wenn sich Emden an einem hellen Tage ins Dunkelmzimmer begab und sofort, ehe das Auge den höchsten Grad von Empfindlichkeit erlangt hatte, zu beobachten begann, so fand er die Temperatur der ersten Lichtemission oft 50 bis  $60^{\circ}$  zu hoch liegend. Von der jeweiligen Empfindlichkeit seines Auges war auch die Art und Weise abhängig, wie er bei steigender Temperatur die Farbenände-

1) Wiedemann's Ann. Bd. 36, S. 216.

rungen der Metallplatte wahrnahm. War die Empfindlichkeit noch sehr ungenügend, so nahm er erst ein dunkles Grau wahr, das, ohne viel heller zu werden, in dunkles Roth überging. Bei genügender Empfindlichkeit des Auges aber wurde dieses Grau mit steigender Temperatur immer heller und heller, beinahe ganz weiß, um dann in das hellste, lichteste Feuerroth überzugehen.

**Spectralanalyse.** — Zur Herstellung monochromatischen Lichtes empfiehlt Ernst Fleischl v. Marrow, eine Bromnatriumperle am Rande einer Bunsen'schen Flamme zu verdampfen. Gewöhnlich wendet man zu diesem Zwecke Chlornatrium an; das Bromnatrium hat aber vor diesem zwei Vorzüge. Erstens fehlt das lästige Decrepitiren gänzlich, welches sich beim ersten Schmelzen des Chlornatriums einstellt, und zweitens ist die Helligkeit bei Anwendung von Bromnatrium erheblich größer. Nach Fleischl's Ueberzeugung wird Niemand, der einmal einen Versuch mit Bromnatrium gemacht hat, daran zweifeln, daß dieses Licht dem Chlornatriumlicht an Bequemlichkeit und Helligkeit weitaus überlegen ist.

**Bandenspectra der Kohle.** Der Umstand, daß sich bei der Verdampfung von Elementen oder Verbindungen im galvanischen Lichtbogen zwischen Kohlenstäben fast stets eine Reihe von Banden über das Metallspectrum legt, welche die Messung des Linienspectrums erschweren, hat H. Kayser und E. Runge in Hannover veranlaßt, sich eingehender mit diesem Bandenspectrum zu beschäftigen.<sup>2)</sup> Das Interesse an diesen Banden wird noch erhöht durch ihre eigenthümliche Structur, sowie durch ihr Auftreten in den Spectren der Kometen und der Sonne.

Außer dem Linienspectrum wird der Kohle gegenwärtig allgemein, mit Ausnahme von französischen Spectroskopisten, ein Bandenspectrum zugeschrieben, das „Flammenspectrum“ oder Swan'sche Spectrum, welches früher dem Kohlenwasserstoff zugeschrieben wurde. Nach Angström und Thalen und nach Watts sind die Wellenlängen dieser Banden 618·7 bis 595·4, 563·3 bis 542·5, 516·4 bis 508·2, 473·6 bis 467·7 und 438·1 bis 423·2  $\mu$ . Außer diesen fünf Banden treten im

1) Wiedemann's Ann. Bd. 38, S. 675.

2) Dies. Bd. 38, S. 80.

Kohlenbogenlicht öfters noch weitere im Blau, Violett und Ultraviolett auf; sie werden von Liveing und Dewar dem Cyan zugeschrieben, während Locher und H. W. Vogel in ihnen ein zweites, einer höheren Temperatur angehöriges Bandenspectrum der Kohle sehen. Ihre Wellenlängen sind nach Liveing und Dewar: 460 bis 450, 422 bis 415, 388.4 bis 385, 359 bis 355 und 337 bis 335  $\mu$ .

Mit diesen Banden, die sie als Kohlenbanden und Cyanbanden bezeichnen, ohne dadurch endgültig über ihren Ursprung entscheiden zu wollen, haben sich nun Kayser und Runge beschäftigt; doch haben sie von der letzten Cyanbande bei 337  $\mu$  nie eine Spur wahrnehmen können. Die Messungen sind sämmtlich an photographischen Aufnahmen gemacht worden. Es wurde dazu ein Rowland'sches Concavgitter von etwa 3620 mm Krümmungsradius benutzt, das 568 Linien auf 1 mm, im Ganzen etwa 57700 besitzt. Die Aufnahmen geschahen in den ersten vier Ordnungen. Hauptsächlich wurden Platten von J. Gae-dike in Berlin, für den grünen und gelben Theil Eosin-silberplatten von Perutz in München, sowie Azalinplatten verwendet. Entwickelt wurde mit Hydrochinon. Zur Bestimmung der Wellenlängen wurde bei einem Theil der Platten über das Kohlenspectrum das Eisenspectrum photographirt. Aus den bekannten Wellenlängen einer Anzahl (10 — 20) über die ganze Platte vertheilter Eisenlinien wurde der Maßstab der Platte ermittelt und dann für eine Anzahl möglichst scharfer und isolirter Kohlenlinien die Wellenlänge berechnet. Mit Hilfe dieser Linien wurden dann die ohne Eisenlinien photographirten Kohlenbanden ausgewerthet.

Außer den angegebenen Banden giebt es im gelben und rothen Theil des Spectrums noch unzählige Linien, sowie auch einige Banden, die nach der Seite des Violett ihre Kante haben und welche Vogel für die wahren Cyanbanden hält. Kayser und Runge haben indessen diesen Theil, als nicht genügend photographirbar, nicht näher untersucht.

Was nun die von Kayser und Runge untersuchten Banden anlangt, so kehren sie alle ihre hellste Kante dem rothen Ende des Spectrums zu; jede Bande besitzt mehrere Knoten, drei bis sieben, die nach dem violetten Ende zu schwächer werden. Von jeder Kante aus geht eine Linienreihe mit wach-

sendem Abstand und abnehmender Intensität, und bei genügender Exposition kann man die von der ersten Kante jeder Bande ausgehende Reihe bis zum Beginn der nächsten Bande verfolgen, so daß von etwa  $620 \mu\mu$  Wellenlänge bis  $340 \mu\mu$  keine Stelle des Spectrums frei ist von Kohlenlinien, von denen also sicher über 1000 vorhanden sind.

Jede der Banden hat ihre charakteristische Structur. Von der ersten Kante aus sind meist doppelte oder dreifache Linien vorhanden, welche bei abnehmender Wellenlänge zum Theil zu einer Linie verschmelzen. Der Abstand zwischen je zwei Linien einer Reihe nimmt von der Kante an von einem sehr kleinen Werthe zu bis zu einem Maximum, bleibt dann eine Zeit lang constant und nimmt rasch ab.

Rayser und Runge hielten früher die Cyanbanden für Kohlenbanden, haben aber auf Grund einiger Versuche diese Ansicht fallen lassen, ohne daß sie damit diese Frage für entschieden halten. Wenn diese Banden häufig in Geißler'schen Röhren auftreten, aus denen man sich bemüht hat allen Stickstoff zu entfernen, so ist damit noch nicht bewiesen, daß sie dem Kohlenstoff angehören, da es bekanntlich fast unmöglich ist, ein Gas von Glaswänden und Elektroden vollständig zu beseitigen. Eher könnte man einen Versuch, bei welchem bei Abwesenheit von Stickstoff die Cyanbanden verschwinden, als Beweis für die Zugehörigkeit dieser Banden zu einer Kohlen-Stickstoff-Verbindung betrachten. Die beiden Physiker erzeugten deshalb den elektrischen Lichtbogen im Innern eines mit zwei sich kreuzenden Bohrungen versehenen Blockes von Retortenkohle. Als sie nun aus einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Flasche einen kräftigen Strom Kohlensäure eintreten ließen, verblaßte die vorher vorhandene Cyanbande bei  $422 \mu\mu$  und verschwand bald gänzlich, zeigte sich aber wieder nach Absperrung des Gasstromes.

Zu der Annahme, das sogenannte Cyanspectrum gehöre in Wahrheit dem Kohlenstoff an, waren Rayser und Runge früher hauptsächlich durch das Vorkommen desselben im Spectrum der Kometen und der Sonne geführt worden. So zeigt eine Photographie des Spectrums des Kometen II des Jahres 1881 von Huggins die Banden  $422$  und  $388 \mu\mu$ . Und was die Sonne anlangt, so hat zuerst Lockyer unter den Fraunhofer'schen Linien die Bande  $422 \mu\mu$  aufgefunden, und später sind von



Liveing und Dewar die Banden 359 und 337  $\mu\mu$  und von Trowbridge und Hutchins ist die Bande 338  $\mu\mu$  bemerkt worden. Diese letztere, die bei weitem stärkste aller Cyanbanden, ist auch in dem Rowland'schen Sonnenatlas angegeben, und ebenso scheinen dort die Banden bei 359 und 422  $\mu\mu$  sichtbar zu sein. Von den Kohlenbanden aber sind in dem neuerdings veröffentlichten zweiten Rowland'schen Sonnenatlas die Hauptlinien der Bande bei 516  $\mu\mu$  in ihrer charakteristischen Gruppierung, wenn auch sehr schwach, erkennbar. „Wir haben somit die merkwürdige Thatsache, daß in der Sonne nicht nur ein Bandenspectrum existirt, sondern das Spectrum einer Verbindung, welche schon bei einigen Tausend Grad dissociirt wird, was sich mit den üblichen Annahmen über die hohe Temperatur der Sonne schwer vereinigen läßt.“

Deslandres hat für die Anordnung der Linien in den Bandenspectren von Stickstoff, Kohle, Kohlenoxyd, Cyan und Jod die folgenden näherungsweise Gesetze angegeben:

Erstens. Jede Bande besteht aus einer oder mehreren identischen Serien; man erhält die Schwingungszahlen der Linien einer Serie, wenn man zu denen der vorhergehenden eine Constante addirt.

Zweitens. Giebt man der Kante einer Serie die Ordnungszahl 0, den folgenden Linien aber die Zahlen 1, 2, 3, . . . so gilt für die Schwingungszahl  $1/\lambda$  der  $n$ ten Linie die Gleichung  $1/\lambda = a + bn^2$ , wo  $a$  die Schwingungszahl der Kante,  $b$  die Differenz zwischen den Schwingungszahlen der ersten Linie und der Kante ist.

Drittens. Die verschiedenen Banden desselben Spectrums sind so verbunden, daß die ersten, zweiten  $\pi$  Kanten aller Banden einer Gleichung von ähnlicher Form folgen:  $1/\lambda = A + Bn + Cn^2$ , wo  $A, B, C$  Constante sind und für  $n$  der Reihe nach 1, 2, 3, . . . zu setzen ist.

Bei Prüfung dieser Gesetze an der Bande 388.3  $\mu\mu$ , welche eine sehr regelmäßige Lagerung der Linien zeigt und genau ausgemessen ist, ergaben sich erhebliche Abweichungen vom ersten Gesetz, besser war die Uebereinstimmung beim zweiten Gesetz, und im dritten Deslandres'schen Gesetz ist nach Kayser und Runge thatsächlich eine Annäherung an die wirkliche Vertheilung der Banden enthalten.

Unter Zugrundelegung der Wellenlängen der D-Linien,  $D_1 = 589.0125$  und  $D_2 = 589.6080$ , ergaben sich für die Wellenlängen der einzelnen Ranten folgende Werthe:

## 1. Kohlenbanden.

	2. Bande	3. Bande	4. Bande	5. Bande
1. Rante	563.453	516.530	473.718	438.193
2. "	558.550	512.936	471.531	437.131
3. "	554.086	—	469.757	436.501
4. "	—	—	468.494	—

## 2. Cyanbanden.

	2. Bande	3. Bande	4. Bande	
1. Rante	421.612	388.355	359.048	
2. "	419.724	387.154	358.595	
3. "	418.098	386.186	358.406	
4. "	416.777	385.506	—	
5. "	415.617	—	—	
6. "	415.288	—	—	

Spectrum des Fluor. — Neuere Untersuchungen<sup>1)</sup> von Moissan zeigen, daß das Fluor in einer 0.50 m dicken Schicht eine bestimmte gelblichgrüne Färbung zeigt, die im Vergleich zu der des Chlor mehr zum Gelb neigt. Eine Schicht von 1 m Dicke ließ bei der Prüfung mit dem Spectroskop keine Absorptionsbanden erkennen. Das Spectrum des Fluors hat Salet aus der Vergleichung der Spectren von Silicium-Chlorür und Fluorür zu bestimmen gesucht,<sup>2)</sup> durch welche Gase er den Funken einer Leidener Flasche schlagen ließ. Er fand dabei die unten angegebenen fünf rothen Linien. Moissan dagegen benutzte zu seinen Untersuchungen eine Platinröhre, die durch ein Paar Flußspathstopfen an den Enden geschlossen war, durch welche die Platin- oder Goldelektroden hindurchgingen. Die Beobachtung erfolgte durch eine kurze mit einer durchsichtigen Flußspathplatte geschlossene Querröhre, durch welche man deutlich den Funken eines starken Inductoriums sehen konnte. Das Spectroskop

1) Comptes rendus T. CIX, p. 937.

2) Ann. de Chimie et de Physique, 4. série, T. XXVIII, p. 5.

hatte drei Prismen, um ein ziemlich ausgedehntes Spectrum zu erhalten. Bei den Beobachtungen wurde die Röhre erst mit Luft, dann mit Fluor gefüllt, sowohl unter Anwendung von Gold- als auch von Platinelektroden. Durch Vergleichung der Resultate und Elimination der dem Gold und Platin angehörigen Linien ergaben sich die des Fluors. Außerdem aber wurden noch die Spectra der Fluorwasserstoffsäure, des Fluorsilliciums und des Phosphor-Trifluorürs zum Vergleich herangezogen. Auf diese Weise ergaben sich folgende im Roth gelegene Linien:

	Wellenlänge	
	Moissan	Salet
Sehr schwach . . . . .	749 $\mu\mu$	—
Sehr schwach . . . . .	740 =	—
Sehr schwach . . . . .	734 =	—
Schwach . . . . .	714 =	—
Schwach . . . . .	704 =	—
Schwach . . . . .	691 =	692 $\mu\mu$
Schwach . . . . .	687.5 =	—
Schwach . . . . .	685.5 =	686 =
Schwach . . . . .	683.5 =	—
Stark . . . . .	677 =	678 =
Stark . . . . .	640.5 =	640 =
Stark . . . . .	634 =	—
Stark . . . . .	623 =	623 =

Allmählicher Uebergang der Gasspectra in ihre verschiedenen Formen. — Vor länger als einem Jahrzehnt hat Wüllner gezeigt<sup>1)</sup>, daß man das Bandenspectrum des Stickstoffes durch immer weiter getriebene Verdünnung des Gases allmählich in ein anderes umwandeln kann, dessen Maxima im Grünen und Blauen an ganz anderen Stellen liegen, als im gewöhnlichen Bandenspectrum. Man konnte dabei das allmähliche Hellerwerden der neuen Maxima bei fortschreitender Verdünnung des Gases verfolgen, und schließlich blieben wesentlich nur diese Maxima als helle Linien übrig, weshalb Wüllner das Spectrum als „Linienpectrum“ des Stickstoffes bezeichnete. In diesem Spectrum hat Wüllner auch schon eine größere Zahl

1) Wiedemann's Ann. Bd. 8. S. 590.

der hellen Linien des Blüder'schen Spectrums II. Ordnung nachgewiesen und insbesondere die allmähliche Entwidlung der beiden charakteristischen hellen Linien von den Wellenlängen  $500.8$  und  $500.4 \mu\mu$  beschrieben. Gerade wegen dieses allmählichen Hervortretens der im gewöhnlichen Bandenspectrum — Blüder's Spectrum I. Ordnung — nicht vorhandenen Maxima mochte Willner keinen solchen qualitativen Unterschied zwischen den Blüder'schen Spectren I. und II. Ordnung annehmen, wie es die Auffassung verlangt, daß das eine Spectrum den Molekeln, das andere aber den durch Zerreißung der Molekeln entstandenen Atomen entspricht. Er glaubte vielmehr in den beobachteten Spectren eben jenes Licht wahrzunehmen, wie es von den Gasmolekeln je nach der Temperatur, Dichte und Dichte der strahlenden Schicht mit solcher Intensität ausgesandt wird, daß wir es in dem durch Zerlegung des ausgesandten Lichtes entworfenen Spectrum wahrnehmen können.<sup>1)</sup> Da nach dieser Auffassung die Linienpectra eigentlich unvollständige sind, die uns in der beschränkten Zahl von hellen Linien nur die intensifsten der von den Gasen ausgesandten Wellen zeigen, weil sie nur von der durch den Funken getroffenen Molekelreihe ausgesandt werden, so handelte es sich für Willner bei einer neuerdings unternommenen Experimental-Untersuchung<sup>2)</sup> vorzugsweise um die Frage, ob es nicht möglich sei, dickere Schichten der Gase auf erheblich verschiedene Temperaturen zu bringen und so auch die in dem früher beschriebenen Spectrum noch nicht vorhandenen Linien des Blüder'schen Linienpectrums hervorzurufen, überhaupt einen stetigen Uebergang der verschiedenen Formen der Spectra herzustellen.

Bei diesen Versuchen kamen Spectralröhren mit longitudinaler Durchsicht und einer bis zu  $150$  cm reichenden Länge zur Verwendung, hauptsächlich vier von  $2$ ,  $1$ ,  $0.5$  und  $0.25$  cm lichter Weite. Dieselben waren doppelt T-förmig, so daß sich die Elektroden stets ungefähr  $5$  cm seitlich von der strahlenden Schicht befanden. Die engste Röhre hatte drei Paare von Elektroden: an den Enden und in der Mitte, so daß als strahlende Schicht eine Länge von  $75$  oder  $150$  cm benutzt werden konnte. Die

1) Wiedemann's Ann. Bd. 34, S. 647.

1) Dief. Bd. 38, S. 619.

Röhren waren nebeneinander gelegt und durch angeschmolzene Röhren unter sich und mit einer Töpler'schen Luftpumpe verbunden. Vor den Röhren, durch ein Quecksilberventil von ihnen getrennt, befand sich ein größerer Behälter, ein etwa 3 cm weites Barometer, das mit Gasen gefüllt werden konnte und eine Eisenspirale enthielt, durch deren längeres Glühen die Luft von Sauerstoff befreit werden konnte. Besondere Vorrichtungen (nach Angaben von Cornu) ermöglichten die Füllung des Behälters mit trockenen reinen Gasen und das Fernhalten von Quecksilberdämpfen aus den Spectralröhren.

Die Beobachtungen des Stickstoff-Spectrums wurden erst mit trockener Luft angestellt, dann wurde durch längeres Glühen der Eisendrahtspirale der Sauerstoff entfernt, wenn nicht vollständig, so doch bis auf einen ganz geringen, die Spectralerscheinungen nicht mehr beeinflussenden Rest.

Bei Anwendung eines kräftigen Inductionstromes und günstigstem Gasdruck ist das Bandenspectrum in diesen langen Röhren sehr hell, und man erkennt, daß die Banden aus einzelnen Linien verschiedener Helligkeitsgrade zusammengesetzt sind, das Spectrum also eigentlich ein Linienspectrum ist. Dasselbe reicht bis zur Fraunhofer'schen Linie A, wird aber erst von  $688.27 \mu\mu$  Wellenlänge (bei B) an meßbar. Vom Roth bis zum Gelbgrün sieht man 18 Banden, von denen die erste, zehnte und elfte ( $619-607 \mu\mu$ ) merklich dunkler sind als die übrigen, deren jede aus mehr als 20 Linien zusammengesetzt ist, von welchen stets drei an Helligkeit hervorragen. Abgesehen davon, daß das Spectrum der engsten Röhre als das hellste am meisten Einzelheiten erkennen läßt, sind unter gleichen Umständen diese Banden in allen Röhren identisch. Nicht ganz so ist es in dem jenseit des Gelbgrün gelegenen Theile des Spectrums, insbesondere tritt zwischen  $560.3$  und  $544.5 \mu\mu$  in den verschieden weiten Röhren eine nicht unerhebliche Verschiedenheit der Helligkeitsvertheilung hervor. Hinter der Grenze der gelbgrünen Bande ( $571.16 \mu\mu$ ) folgt zunächst ein dunkler Raum mit nur einzelnen Linien, und weiterhin beobachtet man eine Anzahl Banden oder Liniengruppen, die im Spectrum des 2 cm weiten Rohres fast gleichförmigen Bau zeigen: jede beginnt mit einer hellsten Linie, nahe bei ihr liegt ein zweites Maximum der Helligkeit und etwas weiter von diesem ein drittes.

Zwischen den Maximis und ebenso zwischen den Gruppen liegen feinere Linien. Die je 3 Maxima dieser 7 Gruppen haben die Wellenlängen:

559·45	555·6	551·9	548·2	544·5	541·0	537·5
558·8	554·9	551·2	547·7	544·0	540·5	537·0
557·2	553·4	549·9	546·2	542·5	539·1	535·7

Ein wesentlich anderes Aussehen zeigt das Spectrum in dem Rohr von 0·25 cm Weite, obwohl im Einzelnen die Verschiedenheiten in der Vertheilung der Helligkeit nur unbedeutend sind. Zunächst findet man schon eine Gruppe von 561·9 bis 559·45; die nächste Gruppe enthält etwa gleichhelle Linien von 559·45 bis 557·2, das Maximum 558·2 der weiten Röhre tritt als solches nicht hervor. Dagegen tritt 557·2 so hell hervor, daß man diese Linie als Beginn einer neuen bis 555·6 reichenden Gruppe gleich heller Linien auffaßt. Das mit 555·6 beginnende helle Feld reicht bis zu einer sehr hellen Linie 553·0, auf dem Felde erscheint als hellere Linie 553·4. Die sehr helle Linie 553·0 beginnt ein schmales helles Feld, auf welchem 552·2 besonders hell auffällt. Bei der sehr hellen Linie 551·9 beginnt ein erkennbar aus 5 Linien gleicher Helligkeit, deren letzte 548·8 ist, zusammengesetztes Feld. Ebenso besteht das von 548·2 bis 544·5 reichende Feld aus gleichmäßig hellen Linien. Erst die folgenden Liniengruppen erscheinen wie im weiten Rohre als breittheilige Felder.

In dem Rohre von 1 cm Weite ist die Helligkeitsvertheilung wesentlich dieselbe wie in dem 2 cm-Rohr, während sich in dem 0·5 cm-Rohre ein Uebergang zum Spectrum der engsten Röhre, namentlich von der Wellenlänge 548·2 an, geltend macht.

Es ist hiernach auch das gewöhnliche Bandenspectrum des Stickstoffs keineswegs so durchweg constant, als man gewöhnlich annimmt, vielmehr lassen schon kleine Temperaturverschiedenheiten Helligkeitsmaxima an anderen Stellen hervortreten.

Wird parallel den Spectralröhren eine Leidener Flasche eingeschaltet und gleichzeitig mit Hilfe eines Funkenmikrometers in den Stromkreis der Spectralröhren eine kleine Funkenstrecke gebracht, so ändert sich das Spectrum ganz erheblich und erscheint namentlich in seinem mittleren Theile als ein ganz anderes Bandenspectrum. Unter günstigen Umständen des Druckes *u.*

erblickt man besonders in der engsten Röhre anstatt der Maxima des gewöhnlichen Bandenspectrums diejenigen Maxima, welche Willner 1879 als Linien des Linienspectrums beschrieben hat, in welches das Bandenspectrum des Stickstoffes bei hinreichender Verdünnung des Gases allmählich übergeht. Vgl. dieses Jahrb. XVI, S. 158. Damals blieb aber in dem Spectrum von Roth, Orange und Gelb nichts sichtbar, während jetzt das Bandenspectrum zwischen den Wellenlängen 688·27 und 577·7 ganz ungeändert bleibt, nur dunkler ist. Die Aenderung beginnt bei der Linie 571·5, indem diese, die im Bandenspectrum schwach zwischen den scharfen Linien 572·1 und 571·2 erscheint, hell wird, während die genannten beiden Linien zurücktreten. Eine ganz andere Helligkeitsvertheilung als im gewöhnlichen Bandenspectrum tritt aber zwischen den Wellenlängen 571 und etwa 440 auf, indem hier als Maxima in den Banden und als einzelne helle Linien die früher von Willner beschriebenen sichtbar werden.

Wenn man nun bei stets eingeschalteter kleiner Funkenstrecke von dem Drucke aus, bei welchem das Bandenspectrum sich am schönsten entwickelt, das Gas weiter und weiter verdünnt, so treten neben einer allgemeinen Verdunkelung des ganzen Spectrums zu den früher erschienenen Maximis neue hinzu, während einzelne vorher vorhandene mehr zurücktreten oder ganz verschwinden. Zugleich lösen sich die hellen Felder im Grün, in denen sich nur undeutlich die einzelnen Linien erkennen lassen, in einzelne scharfe, deutlich getrennte Linien auf. Bald zerfällt auch die bei 465·1 beginnende blaue Bande in einzelne Linien und gleichzeitig treten auch im Roth, Orange und Gelb einzelne Linien hervor, vielleicht in Folge der Abnahme der Helligkeit ihrer Umgebung. Selbst geringe Druckveränderungen genügen, um die Zahl der hervortretenden Linien und ihre Helligkeitsverhältnisse zu ändern.

Weit einfacher verlaufen die Erscheinungen beim Spectrum des Sauerstoffes: aus einem schwachen Lichtschein im Grün entwickelt sich nach und nach bei abnehmender Dichte das vollständige Sauerstoffspectrum, das aus einer Anzahl einzeln stehender heller Linien, fünf hellen Liniengruppen in Form von Banden, nämlich im Roth von 643·53 bis 615·26 (Blücker's  $O_a$ ), im Orange von 603·28 bis 594·30, im Gelb von 592·20

bis 579·89, im Grün von 563·70 bis 554·76 (die hellste Bande des Spectrums) und von 529·97 bis 519·7, sowie endlich aus einigen lichtschwachen Feldern besteht, welche nicht hell genug sind, um die Linien erkennen zu lassen, welche sie zusammensetzen. Die Helligkeitsvertheilung in den Banden ist aber eine ganz andere als beim Sticksstoff; während sich in den Banden des letzteren das Helligkeitsmaximum fast ausnahmslos an dem weniger brechbaren Rande befindet, liegt dasselbe bei den Sauerstoffbanden stets nahe der Mitte, etwas näher der stärker brechbaren Seite. Diese Banden machen den Eindruck von Prismen, deren Kante dem Beschauer zugekehrt und bei welchen die nach der weniger brechbaren Seite zu liegenden Flächen stärker beleuchtet sind. Ähnlich ist es auch bei den lichtschwachen Feldern.

Wüllner giebt a. a. O. ein genaues Verzeichniß der Wellenlängen der von ihm gemessenen Linien im Sticksstoff, wie im Sauerstoff-Spectrum, auf dessen Abdruck an dieser Stelle wir indessen verzichten müssen.

Das Spectrum der Gase bei tiefen Temperaturen bietet ein besonderes Interesse mit Rücksicht auf das Polarlicht. Im Spectrum des letzteren tritt nämlich außer den Linien, welche mit Linien der Luft, beziehentlich des Sauerstoffs zusammenfallen, regelmäßig eine Linie im Gelbgrün von  $557\ \mu\mu$  Wellenlänge auf, die bis vor Kurzem noch nicht im Luftspectrum beobachtet worden war; neuerdings hat aber Wüllner im Verlauf der vorstehend erwähnten Untersuchung in einem weiten Rohr mit Längsdurchsicht im Sticksstoff-, beziehentlich Luftspectrum eine Linie von derselben Wellenlänge gemessen. Es zeichnen sich aber weder diese Linie noch die übrigen den Polarlichtlinien entsprechenden im Luftspectrum durch besondere Helligkeit vor den übrigen Linien und Banden des so reichen Bandenspectrums der Luft aus, auch nicht, wenn man sie unter den verschiedensten Umständen des Druckes, der Röhrenweite oder der Art der Entladung beobachtet. Man kann deshalb auch das Polarlichtspectrum nicht als ein Luftspectrum ansehen, in welchem wegen zu großer Entfernung der Erscheinung und dadurch hervorgerufener Abnahme der Helligkeit nur die hellsten Linien noch sichtbar sind. Da aber die Entladungen, welche das Polarlicht hervorrufen, bei sehr tiefer äußerer Temperatur stattfinden, so



lag der Gedanke nicht fern, daß die Helligkeitsvertheilung im Spectrum eines mit verdünnter Luft gefüllten weiten Rohres bei entsprechend tiefer Temperatur eine derartige würde, daß die den Polarlinien entsprechenden Linien sich durch besondere Intensität auszeichnen. Mehrfach wiederholte Versuche, welche R. R. Koch <sup>1)</sup> in Aachen nach dieser Richtung hin mit Luft, Sauerstoff und Wasserstoff angestellt hat, haben jedoch gezeigt, daß sich bis zu Temperaturen von  $-100^{\circ}\text{C}$  herab die Spectra der Gase nicht ändern. Da nun das Polarlicht ohne eine Aenderung seines Spectrums zu zeigen häufig in tiefen Regionen beobachtet wird, wo die Temperatur sicher nicht niedriger ist als bei den Koch'schen Versuchen, so erscheint es nicht statthaft, das Polarlichtspectrum als ein durch die tiefe Temperatur modificirtes Luftspectrum zu betrachten; vielmehr müssen, „wenn das Polarlichtspectrum ein Luftspectrum ist, andere uns unbekannte Bedingungen vorhanden sein, welche diese Veränderung des Luftspectrums bewirken.“

Scintillation. — Während verschiedene Forscher, welche das Funkeln der Sterne behandelt haben, wie Liandier, Respighi, W. Weber u. A., die Ursache dieser Erscheinung in den höheren Luftschichten suchen, ist neuerdings Karl Exner durch seine Beobachtungen zu dem Schlusse geführt worden, daß es hauptsächlich die unteren Luftschichten seien, welche die Scintillation erregen. Er fand nämlich, daß die Richtung der scintillatorischen Bewegungen des Sonnen- und Mondrandes fast durchgängig nahezu oder ganz übereinstimmt mit der Richtung des Windes in den untern Luftschichten. <sup>2)</sup> Um nun zu entscheiden, ob wirklich die höheren Luftschichten frei sind von Scintillation wurden im Februar 1888 gleichzeitig von Dr. J. M. Pernter auf dem Hohen Sonnenblick in 3095 m Meereshöhe und am Fuße desselben in Mauris (900 m) von Dr. W. Traubert Beobachtungen mit zwei von Steinhil in München nach Exner's Angaben construirten Scintillometern angestellt. Ein solches Instrument ist im Wesentlichen ein Fernrohr von 4 cm Objectivöffnung und 170 cm Brennweite, dessen Ocular-

1) Wiedemann's Ann. Bd. 38, S. 213.

2) Exner, Ueber die Scintillation. Repert. der Physik XXXIV, S. 371.

trieb eine Millimetertheilung hat. Das Ocular wird zunächst soweit eingeschoben oder ausgezogen, bis das Bild des zu beobachtenden Sternes sich zu einer kleinen Scheibe mit dunklem Mittelpunkt erweitert hat, und man beobachtet dann den Moment, in welchem bei fortgesetztem Einschieben oder Ausziehen im dunkeln Mittelpunkt zum ersten Mal ein heller Punkt aufblitzt; dann liest man am Oculartrieb den Stand der Scala ab. Hierauf fährt man mit Einschieben oder Ausziehen fort, bis im erweiterten dunkeln Mittelpunkte der helle Punkt fix erscheint, worauf man wieder abliest. Aus dem Unterschied beider Ablesungen und der Brennweite  $p$  des Instrumentes findet man den Krümmungshalbmesser  $r$  der Ausbiegungen (Dellen) der Lichtwellenflächen, welche eben Ursache der Scintillation sind, nach der Formel

$$r = \frac{2 p^2}{\alpha}.$$

Aus den Beobachtungen von Berner und Traber ergibt sich ein kleinerer Werth des Krümmungshalbmessers, also ein größerer für die Dellen in der Höhe als im Thale; die Störung Ursache für die Fortpflanzung der ebenen Lichtwellenflächen ist also in der Höhe größer als unten.

Im ganzen schließt Berner aus den angestellten Messungen, daß die Erregungsurachen der Scintillation auch in höheren Luftschichten öfters vorhanden sind, ja bisweilen stärker als gleichzeitig in den untern, und daß daher durch Errichtung von Sternwarten in größeren Höhen wenig oder nichts für die Beseitigung des störenden Einflusses der Scintillation gewonnen ist. Denn die störenden Einflüsse, welche die Scintillation erregen, hängen ohne Zweifel von den großen allgemeinen Strömungen im Luftmeer ab: Gegenden, welche abseits liegen von diesen Strömungen, werden geringere Scintillation haben in der Niederung wie in der Höhe, während dieselbe stärker auftreten wird in Gegenden innerhalb oder in der Nähe der Strömungsgebiete; die Höhenlage allein dürfte nichts verbessern.

### Wärmelehre.

**Wärmemessung.** — Die Bestimmung der wahren Temperatur der Luft ist wegen der kaum zu beseitigenden Wärmestrahlung — nicht bloß der directen Sonnenstrahlung, sondern

auch der reflectirten Strahlung — eine ziemlich schwierige Aufgabe. Weder die Anwendung von Schutzhütten für das Thermometer, noch die auf dem Grundsätze massenhafter Lüfterneuerung beruhenden Schleuderthermometer — Thermometer mit kleinem Gefäß, die an einer Schnur rasch im Kreise bewegt werden — entsprechen völlig ihrem Zwecke. Viel schwieriger als in unseren mittleren Breiten gestaltet sich die Aufgabe in heißen Klimaten, namentlich für Reisende, die nicht an festen Stationen beobachten. Hüften und Gehäuse werden da nicht mitgeführt, und wo hätte man in der Wüste unter scheitelreicher Sonne sonst genügenden Schatten, um das Thermometer der intensiven directen Strahlung zu entziehen? Und selbst, wenn dies gelänge, müßte man noch die von dem bis auf 70 bis 80° erwärmten Boden reflectirte Wärmestrahlung abzuhalten suchen.“

„Ausgehend von den dem Schleuderthermometer eigenthümlichen Vorzügen, durch massenhafte Lüfterneuerung von dem größten Theile der Strahlungswirkung befreit zu werden“, hat nun A s s m a n n einen Apparat construirt, „welcher dieses Princip gleichzeitig mit einer Beschirmung gegen die Strahlung zu verwenden gestattet, indem der schattengebende Körper in seiner Masse auf das thunlichst geringste Maß gebracht wurde, zugleich aber eine Oberfläche erhielt, welche einen erheblichen Theil der auftreffenden Wärmestrahlen reflectirt.“ Die Lüfterneuerung geschieht durch Aspiration, weshalb der Apparat als „Aspirations-Thermometer“ bezeichnet wird, oder, da es auch gleichzeitig zur Messung der Luftfeuchtigkeit dient, als „Aspirations-Psychrometer.“<sup>1)</sup>

Dasselbe besteht „aus zwei Thermometern, deren cylindrische, nur 4 mm im Durchmesser haltende Gefäße von kurzen Metallrohren umschlossen sind, welche in einem gemeinsamen Mittelrohr zusammenlaufen. Am oberen Ende des letzteren befinden sich zwei horizontale, um eine verticale Achse drehbare Scheiben, wie sie der bekannten Construction des Centrifugalventilators oder Exhaustors zu Grunde liegen. Ein in dem oberen Theile des Apparates befindliches, 12 Minuten lang

---

1) „Ueber Temperaturbeobachtungen in den heißen Klimaten.“ Von Dr. A. Assmann. „Das Ausland“, 1890, Nr. 14, S. 269.

laufendes Uhrwerk erteilt diesen Scheiben eine Umdrehungsgeschwindigkeit von etwa 21 Touren in der Secunde, wodurch die zwischen denselben befindliche Luft auf centrifugalen Bahnen nach außen geschleudert wird, wo sie die Scheiben in tangentialer Richtung verläßt. Vier zwischen den Scheiben angebrachte radiär gestellte Leisten befördern noch diese nach außen gerichtete Bewegung der Luft. Der so bewirkte Luftverlust kann allein aus dem centralen, mit dem Mittelrohr frei communicirenden Theile der Scheiben ersetzt werden, und so wird eine den ganzen Apparat passirende, aufsteigende Luftströmung eingeleitet und, so lange die Scheiben laufen, unterhalten. Die in Bewegung gesetzte Luft ersetzt sich aus der freien Atmosphäre unmittelbar unterhalb der unten offenen, die Thermometergefäße umhüllenden Röhrenstücke; die Thermometergefäße selbst werden also ununterbrochen von solcher Luft umspült, welche nur mit dem kurzen, über die Thermometergefäße hervorragenden Theile der Füllröhren in Berührung gewesen ist. Diese Füllröhren aber bestehen aus zwei in einander gesteckten Rohrstücken, welche nirgends in thermisch gut leitender Verbindung mit einander stehen. Beide sind, wie der ganze Apparat, aus vernickeltem, außen und innen hochpolirtem Messing hergestellt; die innere, das Thermometergefäß direct umgebende, hat einen Durchmesser von 1 cm, eine Länge von 5 cm, die äußere einen Durchmesser von 1.75 cm und eine Länge von 4.5 cm'', so daß zwischen beiden ein Zwischenraum von 3.7 mm, zwischen dem innern und dem Thermometergefäß aber ein solcher von 3 mm bleibt. In beiden Zwischenräumen circulirt die Luft, und da die äußere Umhüllung eine spiegelnde Oberfläche besitzt, so ist das eingeschlossene Thermometer den Einflüssen der Wärmestrahlung so gut wie vollständig entzogen und muß daher die warme Lufttemperatur selbst im vollen Sonnenschein angeben.

Es hat sich dies in vollem Maße bestätigt bei Beobachtungen, die Assmann durch 4 Wochen auf dem Gipfel des 2500 m hohen Sántis angestellt hat, „wo die Intensität der Sonnenstrahlung der in heißen Klimaten erreichten nur wenig nachgeben dürfte, wo ihm zur Zeit des höchsten Sonnenstandes unter Einwirkung der strahlenden Wärme nach kurzer Zeit die Haut von Gesicht und Händen sich ablöste und das Schwarzkuglenthermometer bei einer Lufttemperatur von 5—6° einen Stand

non fast 53° erreichte!“ Es ergab sich dort, daß die äußere Umhüllung noch nicht um 3° über die Lufttemperatur erwärmt war, während dieselbe andererseits bis auf 30° darüber erhitzt werden konnte, ohne daß das eingeschlossene Thermometer um 0.1° stieg.

Der handliche, 39 cm lange, 9 cm breite und ohne Futteral 900 Gramm wiegende Apparat ist mittels eines Schraubdorns überall ohne Weiteres leicht anzubringen, z. B. an einem dünnen Baum, einem in den Boden gesteckten Alpenstod von 2 m Länge; er giebt aber auch noch richtige Werthe, wenn man ihn am oberen Theile mit der Hand umfaßt und mit gestrecktem Arme möglichst weit vom Körper abhält. Nur hat man sorgfältig jede abnorme Wärmequelle unterhalb der offenen Füllröhre zu vermeiden, durch welche die Luft eintritt. Durch ein festes Futteral ist der Apparat gegen äußere Verletzung geschützt; dasselbe enthält verschiedene Nebenapparate, darunter auch ein kleines Handgebläse aus Kautschuk, welches, nach dem Princip des Injectors wirkend, an Stelle des Aspirators oder auch gleichzeitig mit demselben verwendet werden kann.

Ueber den Gebrauch des Apparates als Psychrometer bemerkt Assmann, daß die mit demselben angestellten Beobachtungen den Vorzug der Verwendung gleicher Luftgeschwindigkeiten von ungefähr 2.4 m besitzen, daher besser vergleichbar sind, als die bei wechselnden Geschwindigkeiten ermittelten Werthe der gewöhnlichen Psychrometer. Auch beträgt die zur „Einstellung“ des befeuchteten Apparates erforderliche Zeit nur  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{6}$  der sonst nöthigen.

In anderer Weise als bei den mannigfachen sonst gebräuchlichen Wärmemessapparaten erfolgt die Messung der Wärme bei dem

Thermointegrator von Müller-Erzbach.<sup>1)</sup> Während nämlich bei den ersteren ein in einer bestimmten Zeit eintretender Wärmegrad an einer gleichzeitigen Zustandsänderung des Wärmemessers beobachtet wird, mißt man bei diesem Apparat die Wärme durch die geleistete Arbeit. Innerhalb einer geschlossenen Flasche wird aus einer eingesezten Glasröhre eine

1) Ztschr. f. Instrumentenkunde, März 1890, S. 88.

der Wärme entsprechende Wassermenge verdampft und aus dem Gewichtsverlust der Röhre die Temperatur bestimmt, natürlich nicht die momentan vorhandene Temperatur, sondern die Durchschnittstemperatur während eines längeren Zeitraumes. Seine Einrichtung ging aus Beobachtungen über Wasserverdunstung hervor. Vielfache Versuche, eine feste Beziehung zwischen Temperatur und Verdampfungsmenge aufzufinden, mißglückten zuerst, weil der Gegendruck der Luftfeuchtigkeit nicht beseitigt war. Dieser Uebelstand läßt sich aber beseitigen durch eine Fettschicht als Sperrmittel: Wenn in einer theilweise mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Flasche mit eingeschlossenem, ein wenig eingefettetem Glasstöpsel Wasser verdunstet, so ist die atmosphärische Feuchtigkeit ohne Einfluß auf die Verdunstung. In solche Flaschen mit gewöhnlich 0.5 Liter Inhalt werden nun einerseits offene Glasröhren gebracht, welche an der anderen Seite zur Aufnahme des Wassers kugelförmig aufgeblasen sind. Am bequemsten ist es, in der Mitte der Flasche eine kurze, oben offene Röhre zu befestigen, welche eine oder mehrere Versuchsröhren aufnimmt und selbst keine Schwefelsäure enthält, so daß man die Röhren ohne Weiteres herausnehmen und auf die Wage bringen kann. Bei derartiger Anordnung der Versuche ergaben sich nun für die Verdampfung des Wassers nach Maassgabe der Temperatur sehr constante Werthe. Die sehr stark mit der Temperatur veränderliche Diffusionsconstante wurde nach Maxwell dem Quadrate der absoluten (von  $-273^{\circ}$  C gerechneten) Temperatur proportional gesetzt, und man findet dann aus der Menge  $p$  des bei der absoluten Temperatur  $T$  und der Spannung  $s$  verdampften Wassers die Spannung  $s_1$ , die der Menge  $p_1$  und der Temperatur  $T_1$  entspricht, nach der Formel

$$s_1 = s T^2 p_1 / T_1^2 p.$$

Aus der Spannung ergibt sich dann die durchschnittliche Temperatur während der Dauer des Versuches, welche bestimmt ist durch die in der ganzen Zeit geleistete Arbeit der Wärme. Eine geringe Correctur ist noch wegen des Barometerstandes nöthig. Hat man für irgend eine Durchschnittstemperatur  $T$  bei einer bestimmten Kugelröhre den Wasserverlust  $p$  beobachtet, so kann man ihn für jede andere Temperatur nach der Formel

$$p_1 = s_1 p T_1^2 / s T^2$$

berechnen, und es lassen sich die erhaltenen Resultate durch einfache Proportionalität auf Versuchsröhren von anderen Dimensionen übertragen.

Müller-Erzbach giebt a. a. O. eine Tabelle der Gewichtsverluste eines Versuchsröhrchens in 24 Stunden, die von 0 bis 55° reicht.

Derselbe hat eine große Anzahl von Versuchen angestellt, um die aus der Verdampfung abgeleiteten mit den durch das Thermometer gemessenen Temperaturen zu vergleichen, und zwar theils in einem heizbaren Kasten, theils im Zimmer. Für gewöhnliche Temperaturen ergaben sich dabei nur bei einem Versuchsröhr Abweichungen bis zu 0.4°. Am bedeutendsten waren die Abweichungen bei Versuchen mit den größten Temperaturschwankungen, wo auch die gefundenen Durchschnittstemperaturen sehr unsicher waren. Sie stiegen bei einigen Versuchen über oder nahe an 50° bis 0.9°, und zwar waren bei dieser Temperatur die aus der Verdampfung ermittelten Werthe meist geringer, „so daß es scheint, als ob bei höherer Temperatur die Absorption des Wasserdampfes durch die Schwefelsäure nicht mehr schnell und vollständig genug erfolgt“.

Für länger dauernde Beobachtungen bis zu einem Zeitraum von vier Wochen empfiehlt Müller-Erzbach Kugelröhren von ungefähr 70 mm Länge, 6 mm innerer Weite und einem Kugeldurchmesser von 20 mm, für Beobachtungen bis zu 12 Wochen eine Länge der Röhren von 60 mm, eine Weite von 3 mm und einen Kugeldurchmesser von 30 mm; während für Beobachtungen an einem oder einigen Tagen der größeren Genauigkeit halber längere und weitere Röhren von 8 mm Durchmesser bei 25 mm Länge mit einem Kugeldurchmesser von nicht unter 30 mm zweckmäßig sind.

Mit leichter verdunstender Flüssigkeit läßt sich eine größere Empfindlichkeit für Temperaturunterschiede erreichen als mit Wasser; da sich aber bei ihnen die Entfernung der Oberfläche von der Oeffnung der Röhre rascher ändert als bei Wasser, so muß man engere Röhren mit größeren Kugeln verwenden. Gewöhnlicher Aether erwies sich indessen als unbrauchbar, wahrscheinlich weil seine Anziehung zu dem in der Luft vorhandenen Wasserdampf hinderlich ist. Auch mit Schwefelkohlenstoff wurden

keine übereinstimmenden Resultate erhalten, als die Kugelröhre in freier Luft in einem geheizten Zimmer neben einem empfindlichen Quecksilberthermometer aufgestellt war. „Der auf den Schwefelkohlenstoff wirkende Wechsel der Temperatur ist dabei zu groß, um durch die Beobachtung des Quecksilberthermometers gleichartig festgestellt werden zu können.“ Bessere Resultate ergaben sich aber, als die Kugel des Integrators neben zwei gleichzeitig eingestellte Thermometer in einen größeren, mit Sand gefüllten Behälter gebracht wurde.

Sowohl der Wasser- als der Schwefelkohlenstoff-Integrator ist dann auf der Hamburger Sternwarte durch Dr. L. Großmann mehr als 100 Tage lang sehr eingehenden Versuchen unterworfen worden, wobei alle Nebenumstände durch vielfache correspondirende Beobachtungen berücksichtigt wurden. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich nun zunächst die praktische Brauchbarkeit der angewandten Methode. Die Uebereinstimmung zwischen den Angaben des Stationsthermometers und des Integrators ist noch größer als bei Müller-Erzbach's Versuchen im ungeheizten Zimmer „und eine so vollständige, daß der Integrator zur Ermittlung der Durchschnittstemperaturen namentlich auch für wissenschaftliche Zwecke vorzugsweise als geeignet angesehen werden muß. Bei keinem der neun auf der Sternwarte angestellten Versuche von zweitägiger oder längerer Dauer geht die Abweichung des Schwefelkohlenstoff-Wärmeintegrators über  $0.39^{\circ}$ , des Wasserapparates über  $0.48^{\circ}$  hinaus, während die höchste gleichzeitige Abweichung des Hipp'schen Thermographen  $0.45^{\circ}$  beträgt. Für 19 Versuche bei niedriger Temperatur, von  $-10.82^{\circ}$  bis  $-0.35^{\circ}$ , wurde als höchste Abweichung des Schwefelkohlenstoff-Integrators  $0.40^{\circ}$ , des Thermographen  $0.53^{\circ}$  beobachtet, die mittlere Abweichung des Integrators  $0.12^{\circ}$  C, des Thermographen  $0.35^{\circ}$ . In 10 Versuchen bei der etwas höheren Temperatur in den Grenzen von  $-1.30$  bis  $+5.13^{\circ}$  weicht der Integrator bis  $0.50^{\circ}$ , der Thermograph bis  $0.53^{\circ}$  ab, während sich als Mittel aus den Abweichungen für den Integrator  $0.12^{\circ}$ , für den Thermographen  $0.32^{\circ}$  ergibt. In beiden Fällen erweist sich also der Integrator genauer und nur in der höheren Temperatur von  $16.85^{\circ}$  bis  $23.80^{\circ}$  sind die Resultate des Thermographen die besseren, indem die mittlere Abweichung für denselben nicht über  $0.03^{\circ}$



hinausgeht, während sie für den Schwefelkohlenstoff-Integrator  $0.12^{\circ}$ , für den Wasser-Integrator  $0.32^{\circ}$  ausmacht. Die höchste beobachtete Abweichung betrug beim Schwefelkohlenstoff-Integrator  $0.67^{\circ}$ , beim Wasser-Integrator  $0.65^{\circ}$ , bei der Hipp'schen Spirale  $0.80^{\circ}$ . Für Beobachtung der Temperatur der freien Luft wird deshalb jedenfalls der Schwefelkohlenstoff-Integrator betreffs der Genauigkeit von anderen Thermographen nicht übertroffen. Durch die Wasserverdunstung erhält man ebenfalls befriedigende und bei geringen Temperaturschwankungen gute Resultate. Für praktische Ausführung der Versuche ist aber der Wasser-Integrator äußerst bequem, insofern er es ermöglicht, durch wenige Wägungen die mittlere Temperatur für Wochen und Monate in befriedigender Uebereinstimmung mit dem Quecksilberthermometer festzustellen.“

Ein zur Messung sehr hoher Temperaturen, insbesondere der Windtemperaturen von Hochöfen bestimmtes, in der Praxis bereits vielfach bewährtes Instrument ist

das Luftpyrometer von J. G. Wiborgh in Stockholm. Da der Ausdehnungscoefficient der Luft auch bei sehr hohen Temperaturen sich nicht ändert, so ist jedenfalls in der Ausdehnung der Luft das geeignetste Hilfsmittel geboten zur Messung hoher Sitzgrade. Gleichwohl sind bis jetzt Luftthermometer und Luftpyrometer zwar bei wissenschaftlichen Untersuchungen sehr oft, aber in der Technik verhältnißmäßig nur selten in Anwendung gekommen. Es hat dies seinen Grund in der Schwierigkeit der Handhabung derartiger Instrumente.

Bisher sind zwei Verfahren bei Luftthermometern und Pyrometern in Anwendung gekommen: entweder hat man die mit wachsender Temperatur zunehmende Spannkraft eines constanten Luftvolumens oder das mit wachsender Temperatur auch wachsende Volumen einer unter constantem Drucke stehenden Luftmenge gemessen. Beide Pyrometer können an der schematischen Figur 13 veranschaulicht werden. Dasselbst bedeutet V das Luftgefäß, welches der zu messenden Temperatur ausgesetzt wird und mittels der Capillarröhre A mit einem offenen Manometer in Verbindung steht, dessen Theil V' eine Theilung nach Cubiccentimetern hat, während der andere Schenkel B durch eine längere senkrechte Röhre gebildet wird. Der untere

Theil des Manometers, welcher V und B vereinigt, ist mit dem Hautschußball K verbunden, welcher Quecksilber enthält, das beim Zusammendrücken von K mit Hilfe der Schraube S in das Manometer getrieben wird. Durch das Capillarrohr C und den Hahn D kann der Luftraum V mit der äußeren Luft in Verbindung gesetzt worden. Die Haarröhren sind so eng, daß ihr Volumen gegen V vernachlässigt werden darf.

Um mit diesem Instrument die Temperatur nach dem ersten Verfahren zu bestimmen,

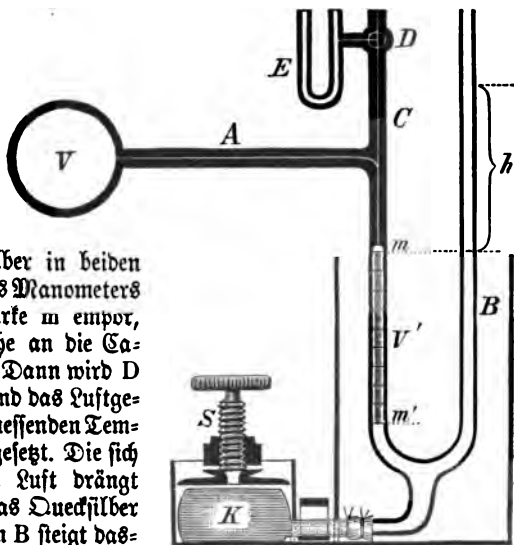
öffnet man den Hahn D und drückt das Quecksilber in beiden Schenkeln des Manometers bis zur Marke m empor, also bis nahe an die Capillarrohre. Dann wird D geschlossen und das Luftgefäß V der zu messenden Temperatur ausgesetzt. Die sich ausdehnende Luft drängt nun in V' das Quecksilber hinab und in B steigt dasselbe. Wenn man aber durch

Zusammendrücken des Ballons K soviel Quecksilber in das Manometer preßt, daß es wieder bis m steht, so wird es in B noch höher steigen. Ist h der Höhenunterschied, H der herrschende Barometerstand,  $\alpha = 1/273$  der Ausdehnungscoefficient der Luft und t die Temperatur der Luft in der Kugel, so besteht dann die Gleichung

$$h = H \cdot \alpha t,$$

und es ist also  $t = 273 h/H$ . Da aber bei einer Temperaturerhöhung von  $273^\circ$  der Druck um eine Atmosphäre, die Höhe

Fig. 13.



h also um 760 mm wächst, so ist eine sehr bedeutende Länge der Röhre B erforderlich, und das Instrument ist daher zur Messung sehr hoher Temperaturen nicht brauchbar.

Bei Anwendung des anderen Verfahrens wird das Quecksilber ebenfalls bei  $m$  eingestellt; wenn aber die Luft beim Erwärmen von  $V$  auf  $t^0$  sich ausdehnt, so erweitert man den Kautschukbeutel, so daß das Quecksilber in den beiden Manometerarmen gleich hoch steht, die eingeschlossene Luft also demselben Drucke ausgesetzt bleibt. Die Volumenzunahme  $V'$  wird dann abgelesen; sie hängt mit der Temperaturerhöhung auf  $t^0$  durch die Gleichung

$$V' = V \cdot \frac{\alpha t}{1 + \alpha t}$$

zusammen, vorausgesetzt, daß  $V'$  beim Ablesen dieselbe Temperatur besitzt, welche  $V$  beim Erwärmen annahm. Dies Verfahren hat den Nachtheil, daß die Empfindlichkeit bei höheren Temperaturen viel geringer ist, als bei niedrigeren. Denn erhöht man beispielsweise die Temperatur erst von  $273^0$  auf  $2 \cdot 273^0 = 546^0$ , dann auf  $3 \cdot 273^0 = 819^0$  und endlich auf  $4 \cdot 273^0 = 1092^0$ , also jedesmal um  $273^0$ , so wächst  $V'/V$  im ersten Falle von  $\frac{1}{2}$  auf  $\frac{2}{3}$ , also um  $0.167$ . im zweiten um  $\frac{3}{4} - \frac{2}{3} = 0.083$  und im dritten nur um  $\frac{4}{5} - \frac{3}{4} = 0.05$ . Die Ablesungen müssen daher mit äußerster Schärfe vorgenommen werden, und um dies zu ermöglichen hat Prof. D. Pettersson in Stockholm noch eine sinnreiche Verbesserung angegeben: er hat nämlich das Haarröhrchen C mit einem kleinen, sehr empfindlichen Manometer E versehen, welches ein wenig Wasser enthält. Wenn im Manometer das Quecksilber nahezu in gleicher Höhe steht, so stellt man mit Hilfe des Hahnes die Verbindung mit E her und kann nun das Quecksilber genau einstellen, so daß die eingeschlossenen Gase unter Atmosphärendruck stehen. Zur genauen Temperaturbestimmung des Luftvolumens  $V'$  erscheint es aber nöthig, den betreffenden Theil des Manometers mit Wasser von bekannter Temperatur zu umgeben, wodurch die Handhabung des Pyrometers sehr un bequem und dasselbe für industrielle Zwecke unbrauchbar werden würde.

Es ist aber noch ein drittes, bisher, wie es scheint, noch nicht benutztes Verfahren möglich, und dieses eben wird bei

dem Wiborgh'schen Pyrometer in Anwendung gebracht. Man stellt nämlich das Quecksilber auf  $m'$  ein und setzt das Volumen  $V$  durch den Hahn  $D$  mit der äußeren Luft in Verbindung. Dann strömt bei Temperaturänderungen soviel Luft aus oder ein, daß die in  $V$  bleibende immer unter Atmosphärendruck steht. Soll nun eine Temperaturbestimmung vorgenommen werden, so schließt man den Hahn  $D$  und drückt das Quecksilber bis zur Marke  $m$  empor. Man preßt also in den Behälter  $V$ , in welchem die absolute (von  $-273^{\circ}$  gerechnete) Temperatur  $T$  herrscht, ein Luftvolumen  $V'$  von der absoluten Temperatur  $T'$  der Luft, die an einem neben dem Manometer befindlichen Thermometer abgelesen wird. Das eingepreßte Luftquantum wird dann von  $T'$  auf  $T^{\circ}$  erwärmt, und damit dasselbe im Behälter  $V$  eingeschlossen bleibe, wird ein gewisser Ueberdruck  $h$  erforderlich sein, welcher am Manometer abgelesen wird. Daraus ergiebt sich für die absolute Temperatur im Gefäß  $V$  der Werth

$$T = T' \frac{Vh}{V'H'}$$

wenn  $H$  den Barometerstand bezeichnet. Man bemerkt leicht, daß der Ueberdruck  $h$  innerhalb um so engerer Grenzen bleibt, je kleiner  $V'$  im Vergleich zu  $V$  ist, denn vorstehende Gleichung giebt

$$h = H \frac{V'T}{V T'}.$$

Man kann also das Instrument nach Belieben mehr oder weniger empfindlich herstellen.

Bezüglich der speciellen Einrichtung dieses Pyrometers, der Herstellung der Scala u. dgl. mehr, verweisen wir auf eine Abhandlung von F. v. Süptner. <sup>1)</sup> Das Instrument ist von F. D. Söderberg in Stockholm zu beziehen.

Verdampfungs-calorimeter von F. Neesen. <sup>2)</sup> — Der Gedanke, das Verdampfen und die Verdichtung von Dampf zu calorimetrischen Versuchen zu verwenden, ist nicht ganz neu.

1) Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen, Bd. XXXVI, S. 603, auch abgedruckt in Dingler's Polytechn. Journal, Bd. 271, S. 118 u. 163; einen Auszug bringt das Maiheft 1889 der Ztschr. f. Instrumentenkunde, S. 181; die Patentbeschreibung giebt der Jahrg. 1888 der letzteren Ztschr., S. 443.

2) Wiedemann's Ann. Bd. 39, S. 131.

Bunsen und Joly<sup>1)</sup> bestimmten die auf einem abgekühlten Körper niedergeschlagene Dampfmenge und berechneten daraus die specifische Wärme desselben, und Rosenthal hat die Volumenänderung bei der Dampfbildung zu diesem Zwecke zu benutzen versucht. Derselbe ließ durch die Wärme, welche ein erhitzter Körper abgab, Aether verdampfen, welcher unter Atmosphärendruck stand. Wie Neesen vermuthet, ist wohl die Schwierigkeit, den Apparat stets genau auf der dem wechselnden äußeren Drucke entsprechenden Siedetemperatur zu erhalten, Schuld daran, daß Rosenthal's Vorschlag nicht weiter verfolgt worden ist. Neesen wurde zur Construction seines Calorimeters zunächst durch den Wunsch veranlaßt, ein Instrument von derselben Genauigkeit und Bequemlichkeit wie das Bunsen'sche Eis-calorimeter zu haben, das auch in der wärmeren Jahreszeit ohne größere Unterhaltungskosten zu benutzen ist. Da aber die Volumenänderung beim Verdampfen erheblich größer ist als beim Schmelzen, so hoffte er die calorimetrischen Messungen auch auf solche Wärmeentwicklungen ausdehnen zu können, welche ihrer Kleinheit wegen dem Eis-calorimeter entgehen. Der Grundgedanke seines Apparates ist folgender:

Zwei Gefäße von möglichst gleicher Größe, welche durch eine Capillarröhre mit einander verbunden, sonst aber geschlossen sind, enthalten eine Flüssigkeit von sehr hoher Dampfspannung, z. B. Aether. In der Capillare befindet sich ein die Gefäße trennender Aethertropfen. Wird nun eine Stelle des einen Gefäßes erwärmt, so wird dort flüssiger Aether verdampft. Durch die eintretende Volumenvergrößerung wird der Abshlußtropfen in der Capillare verschoben, und die Größe dieser Verschiebung ist ein Maafß für die an das Calorimeter abgegebene Wärme. Da die Gefäße zugeschmolzen sind, so ist die Thätigkeit des Apparates vom äußeren Luftdruck unabhängig, und da Temperaturänderungen auf beide Gefäße in gleicher Weise wirken, so werden kleine Schwankungen der äußeren Temperatur keinen wesentlichen Einfluß ausüben. Die beiden Gefäße bestehen aus Glas und in jedes derselben ist, wie beim Bunsen'schen Eis-calorimeter, oben ein Rohr zur Aufnahme des zu untersuchenden

1) Neue Mittheilungen über Joly's Dampf-Calorimeter hat Fitzgerald am 19. December 1889 der Royal Society in London gemacht. *Nature* XLI, p. 212.

Körpers eingeschmolzen. Dieses Rohr ist umgeben mit einer Röhre von dünnem Kupferblech, um welche dicker Draht gewickelt ist, welcher in den am Boden des Gefäßes befindlichen Aether taucht. Auf diese Weise wird das Rohr ganz mit flüssigem Aether umgeben. Beide Gefäße sind mit den Rohren in ein Brett eingekittet, mit dessen Hilfe man den Apparat an einen Halter festklemmt. Die Gefäße befinden sich neben einander, die sie verbindende Capillare läuft ein größeres Stück hin horizontal, biegt dann aufwärts und läuft horizontal zum zweiten Gefäß; zwischen die beiden horizontalen Theile kommt eine Papierscala zu stehen, so daß beide zugleich beobachtet werden können. Bezüglich weiterer Einzelheiten in der Einrichtung des Apparates müssen wir auf Neesen's Darlegung verweisen. Dasselbe gilt für das Verfahren bei den Versuchen, das im Wesentlichen mit dem beim Bunsen'schen Eis calorimeter üblichen übereinstimmt. Bezüglich der Beobachtung der Verschiebung des Aethertropfens in der Capillaren an der erwähnten Scala mag nur bemerkt werden, daß eine directe Bestimmung des Wärmewerthes eines Scalentheiles aus der Verdampfungswärme und Volumenänderung des Aethers beim Verdampfen nicht möglich ist, daß sich vielmehr eine Calibrirung durch einen Versuch mit einem Körper von bekannter specifischer Wärme nöthig macht.

### Elektricität und Magnetismus.

Erregung und Entladung der Elektricität. — Von dem physikalisch-technischen Institut von A. Benede & Co. ist neuerdings eine galvanische Batterie für den Unterricht in Experimental-Physik construirt worden <sup>1)</sup>, bestehend aus dreißig Chromsäure-Tauchelementen, welche in sechs Gruppen zu je fünf Elementen geordnet sind. Dieselben sind in einem Schränkchen untergebracht, so daß je zwei Gruppen neben und drei über einander stehen. Das Schränkchen ist beiderseits mit Thüren versehen, so daß jedes Element für sich zugänglich ist. Die einzelnen Gruppen sind hinter einander geschaltet, von ihren Polen führen kurze Leitungsdrähte nach Klemmschrauben auf der schmalen Längsseite des Kästchens; die Elektroden jeder Gruppe sind an einem gemeinsamen Brette befestigt. In den

1) Ztschr. f. Instrumentenkunde, März 1899, S. 100.

Elementen besteht die Zinkelektrode nur aus einem etwa fingerdicken Stabe und besitzt einen relativ großen Abstand von der Kohlenelektrode; wenn hierdurch auch der Widerstand etwas vergrößert ist, so wird doch die Constanz außerordentlich vermehrt, da die Polarisation viel langsamer eintritt. Die Eintauch- und Hebevorrichtung ist für die drei über einander befindlichen Gruppen gemeinsam und so eingerichtet, daß alle 30 Elemente gleichzeitig oder nur 25, 20, 15, 10 oder 5 derselben in Wirksamkeit gesetzt werden können.

Ein von Gouy angegebenes Normalelement<sup>1)</sup> ist aus Zink, Zinksulfat, Quecksilberoxyd und Quecksilber zusammengefaßt und giebt zwar nur sehr schwache Ströme, besitzt aber so auffallende Constanz, daß es als Normalelement und zur Elektrometerladung verwendbar ist. Beim Stromschluß bildet sich basisches Zinksulfat, Quecksilberoxyd wird reducirt und Quecksilber abgeschieden; bei geöffnetem Stromkreis findet keine Zersetzung statt. Die elektromotorische Kraft beträgt bei 12° C 1.3899 Volt; mit steigender Temperatur nimmt sie für 1° C um 0.0002 Volt ab. Der innere Widerstand ist je nach der speciellen Construction verschieden, die Polarisation verschwindend gering.

Bei der deutschen Physikalisch-technischen Reichsanstalt werden, was hier erwähnt werden mag, zur Prüfung und Beglaubigung bis auf weiteres nur Normalelemente von Clark (s. dieses Jahrb. XXI, S. 215) mit der Bezeichnung als solche zugelassen werden, sofern deren Einrichtung ein Umkehren gestattet, ohne daß das Zink mit dem Quecksilber in Berührung kommt. Wenn die Abweichung vom Normalelement der Anstalt nicht mehr als 0.001 Volt beträgt, so wird das Element gestempelt und Innehaltung dieser Fehlergrenze beglaubigt.

Die galvanische Kette von Belloni<sup>2)</sup> besteht aus einer Anzahl gußeiserner, unten geschlossener Trichter und ebensoviele, nur etwas kleinerer poröser Thontrichter. Diese Trichter werden über einander geschichtet, so daß immer ein Thontrichter zwischen zwei Eisentrichter kommt. Letztere werden durch isolirende Stützen gehalten. In jeden Thontrichter wird verdünnte Schwefelsäure, in jeden Eisentrichter ein Gemisch von

1) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, April 1889, S. 150.

2) La Lumière électrique XXXI, p. 93.

$\frac{4}{5}$  concentrirter Schwefelsäure und  $\frac{1}{5}$  Salpetersäure gegossen. Die von dem angesäuerten Wasser angegriffene Außenfläche des gußeisernen Gefäßes bildet die negative, die nicht angegriffene Innenfläche die positive Elektrode jedes Paares. Die elektromotorische Kraft beträgt 1.35 bis 1.40 Volt.

Eine Tauchbatterie für starke Ströme ist von Luigi Donati angegeben worden.<sup>1)</sup> Sie besteht aus abwechselnd glatten und rauhen Bleistreifen, welche mit den Enden auf einander gelöthet und nach dem Behandeln mit salpetersaurem Blei in einer Kupfervitriollösung als Anode mit Superoxid bedeckt und dann gewaschen werden. Diese Bleistreifen werden zwischen zwei Zinkblechen vermittelt einer Walze mit Kurbel in Gläser mit angesäuertem Wasser eingesenkt. Während der Entladung ist die mittlere elektromotorische Kraft einer Zelle ungefähr 2.5 Volt und der Widerstand kann leicht soweit verringert werden, daß man einen Strom von 100 Ampère in einer Batterie erzeugen kann.

Die Weymersche Batterie<sup>2)</sup> scheint englischen Berichten zufolge die beste Beleuchtungsbatterie für den häuslichen Gebrauch zu sein, ohne daß sie zum Betrieb größerer Anlagen mit den Dynamomaschinen concurriren will; außerdem ist sie auch zum Betrieb von Nähmaschinen, Drehbänken, sowie für zahnärztliche und galvanoplastische Zwecke brauchbar. Sie ist aus Kohlen-Zinkelementen mit verdünnter Schwefelsäure als Erregungsflüssigkeit zusammengesetzt; als Depolarisierungsflüssigkeit dient eine Lösung verschiedener Substanzen, deren Zusammensetzung der Erfinder geheim hält. Die beiden Flüssigkeiten sind von einander durch ein poröses Gefäß oder eine poröse Platte getrennt. Bei den Versuchen, über welche Alabaster, Gatehouse & Co. berichten, bestand die Batterie aus hölzernen Kästen von 91 cm Länge, 23 cm Breite und 40 cm Höhe mit je 6 Zellen, deren jede einen rechteckigen porösen Thonnapf enthielt, in welchem die Kohlenplatte innerhalb der Depolarisierungsflüssigkeit hing, während auf der Außenseite zwei Zinkplatten standen. Solcher Batterien wurden 7 hinter einander geschaltet, so daß eine Batterie von 42 Elementen entstand. Die Zinkplatten waren 18 cm breit, und

1) Elektrotechn. Ztschr., Nov. 1889, S. 547.

2) Dies., 11. Juli 1890, S. 392.



das Gesamtgewicht aller 84 Platten betrug 127·13 kg; sie tauchten 18·3 cm tief in die Erregungsflüssigkeit ein. Für eine Depolarisationsfüllung garantiert der Erfinder eine Betriebsdauer von 18 Stunden; doch ergaben die Versuche auch nach einer Betriebsdauer von 24 Stunden nur eine geringe Abänderung in den elektrischen Constanten, und der Bogenlampenstrom wurde sogar 30 Stunden lang mit einer Depolarisationsfüllung unterhalten.

Den erwähnten Versuchen zufolge betragen die Kosten der verwendeten Materialien für den Betrieb einer 16 = kerzigen Glühlampe stündlich 10·6 Pfennig, wenn man als Preis eines Liters Depolarisationsflüssigkeit 20 Pfennig rechnet; wird aber der wirkliche Kostenpreis berücksichtigt, so ergeben sich nur 7·5 Pf. „Es dürften sich aber wahrscheinlich bei allgemeinerer Einführung der Batterie die Kosten einer 10 = kerzigen Lampe auf 4 Pf. per Stunde ermäßigen.“

Die galvanische Batterie von Hector Lahouze & Co. in Lille <sup>1)</sup>, welche einen sehr regelmäßigen, von stoßweiser Entladung freien Strom liefern soll, setzt sich aus Elementen mit zwei Flüssigkeiten zusammen. In einem äußeren Gefäße befindet sich concentrirte Salpetersäure, die dasselbe nicht angreift. In dasselbe wird eine poröse Zelle und zwischen Zelle und Gefäßwand die Elektrode aus Retortenkohle eingesetzt, der übrig bleibende Raum aber mit zerstückter Retortenkohle gefüllt. Dann wird der Zwischenraum zwischen Gefäß und Zelle oben durch eine Pechschicht abgeschlossen, durch welche zwei Glasröhren zum Einfüllen der Salpetersäure und zum Entweichen der Luft hindurchgehen. Nach dem Einfüllen werden beide Röhren hermetisch geschlossen. Innerhalb der porösen Zelle befindet sich die Zinkelektrode in einer Lösung von 35 g Quecksilberbisulfat und 35 g 40-procentiger Salpetersäure in einem Liter Wasser. Behufs Herstellung dieser Flüssigkeit wird das Quecksilberbisulfat zuerst in 300 cm Wasser gerührt, bis die Flüssigkeit eine eigelbe Färbung zeigt; dann wird unter beständigem Umrühren die Salpetersäure zugefügt, bis eine klare Flüssigkeit entsteht, und in diese wird dann der Rest des Wassers gegossen. Diese Flüssigkeit kommt in die poröse Zelle, worauf

1) Elektrotechn. Ztschr., Nov. 1889, S. 550.

die Zinkelektrode eingesetzt wird, welche an dem Dedel der Zelle befestigt ist.

Ein neues Leclanché-Element von Schäfer und Montanus in Frankfurt a. M.<sup>1)</sup> unterscheidet sich von der üblichen Form dieses vielverbreiteten Elementes durch die Form der negativen, aus einer Kohlenbraunsteinmischung bestehenden Electrode. Letztere besteht nämlich aus zwei parallelen, auf der einen Seite mit einander verbundenen Platten, so daß der Querschnitt C-förmig ist. Im Inneren dieser Doppelplatte steht die positive Zinkplatte, als erregende Flüssigkeit dient Salmiaklösung. Da hier große Flächen einander dicht gegenüberstehen, so ist der Widerstand des Elementes nur gering, die Stromstärke kann daher eine große sein; zudem ist durch Vergrößerung der negativen Electrode eine wirksamere Depolarisation erreicht, wodurch das Element constanter wird. Das Element wird in vier verschiedenen Größen hergestellt.

Wir wenden uns jetzt zu den Accumulatoren oder secundären Batterien, welche dazu dienen, Elektricität aufzuspeichern, um sie nach Bedarf zu verwenden. Die älteren dieser Accumulatoren von Planté, Faure u. A. sind bereits in den Jahrgängen XVII und XVIII dieses Jahrbuches erwähnt worden. Seitdem sind mancherlei Neuerungen an denselben vorgenommen worden.

A. Lauber in Birsfelden<sup>2)</sup> bei Basel verwendet bei seinem Accumulator statt der Metallplatten Elektroden aus poröser graphitartiger Kohle, die er in Natron- oder Kalilauge oder in concentrirte Phosphorsäure oder noch andere Lösungen einsetzt. Die graphitartige Kohle wird aus Platten von dichter Kohle hergestellt, die mit zahlreichen feinen Röhren versehen sind, welche mit feinporigem Gaskoks oder mit unter Luftsabschluß bis zur Heißgluth ausgeglühter Holzkohle ausgefüllt werden. Solche Kohle bildet unter Wirkung des Ladestromes an den positiven Platten eine unlösliche sauerstoffreiche Kohlenverbindung, am negativen Pole aber entstehen sauerstoffarme Verbindungen. Die Absorptionsfähigkeit der porösen Kohle begünstigt die Oxydation und Reduction dieser Verbindungen, indem die Gase in den Poren verdichtet und reactionsfähig gemacht werden.

1) Elektrotechn. Ztschr., 28. Febr. 1890, S. 137.

2) Dieb., Jan. 1889, S. 56.

Ein neues Accumulatorensystem ist von E. Correns angegeben worden und wird von den Accumulatorenwerken von E. Correns & Co. in Berlin in den Verkehr gebracht.<sup>1)</sup> Das Gerüste dieser Accumulatoren besteht aus zwei parallelen rechteckigen Gittern, welche eine solche Lage gegen einander haben, daß die Kreuze des einen Gitters vor den Mitten der Felder des anderen liegen. Da die Gitterstäbe sich nach der Innenseite verjüngen, so verengen sich die Felder nach außen hin. Kein Feld ist bei dieser Anordnung vollständig getrennt von den benachbarten, vielmehr durch Felder des anderen Gitters mit ihnen verbunden. Die Füllmasse des beschickten Gerüsts bildet infolge davon ein homogenes Ganzes, welches von einem Strome durchflossen werden kann, ohne daß derselbe gezwungen ist, zwischen je zwei Feldern durch trennende Gitterrippen hindurchzugehen. Uebergangswiderstände und Bildung localer chemischer Prozesse, wie localer Entladungen sind so vermieden. Diese Construction des Gerüsts gestattet auch, dasselbe aus einem nicht leitenden Material herzustellen. Während das Gitter für stehende Batterien aus einer äußerst harten, sich nicht verbiegenden Legirung, ähnlich dem Julien-Metall besteht, baut die Firma Correns & Co. für Trambahnzwecke Accumulatoren mit Gerüsten aus Hartgummi, Celluloid und ähnlichen sehr leichten, aber festen Stoffen. In solchen Accumulatoren nimmt die active Masse einen bisher nicht erreichten Procentsatz des Plattengewichts ein: 1 kg Platten-gewicht leistet bei 2 Volt Spannung bis zu 25 Amperè-Stunden, so daß bereits 15 kg eine Pferdekraft-Stunde zu leisten vermögen. Die Verengung der Gitteröffnungen nach außen bewirkt, daß selbst starke plötzliche Volumenvergrößerungen der Füllmasse kein Hinausfallen, vielmehr ein festeres Zusammenpressen derselben bewirken. Ebenso werden die Platten selbst durch dauernde zu starke Entladungen, ja selbst Kurzschlüsse, in keiner Weise geschädigt, während die hierbei auftretenden heftigen Gasentwickelungen bei anderen Accumulatorconstructionen ein Abbröckeln der activen Masse zur Folge haben. Die Correns-Accumulatoren eignen sich daher ganz besonders für Anlagen, in denen die Accumulatoren außer als Spannungsregu-

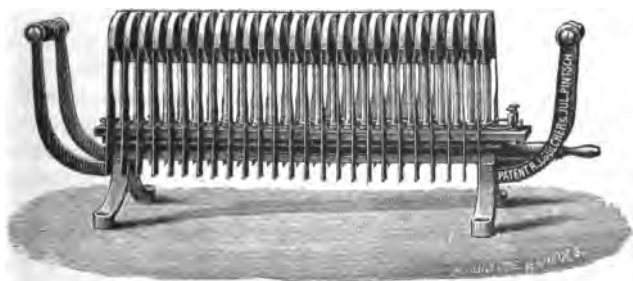
---

1) Elektrotechn. Ztschr., 4. April 1890, S. 204.

latoren auch als Reserve für den Fall einer Betriebsstörung dienen sollen, da sie dann einige Zeit hindurch einen Strom müssen abgeben können, der sieben bis achtmal so stark ist wie ihr normaler Entladungsstrom.

Die Thermosäule von Gölcher<sup>1)</sup> hat die Eigenthümlichkeit, daß wenigstens eines der beiden Thermoelemente, aus denen die Säule zusammengesetzt ist, durch einen hohlen Körper gebildet wird. Hohle Körper aus thermoelektrischem Material erzeugen aber nach Gölcher nicht nur eine höhere electromotorische Kraft, sondern können auch von wesentlich geringerer Länge sein als Thermoelktroden aus massiven Stäben, um bei gleicher Wärmezufuhr eine gleich hohe elektromotorische Kraft zu er-

Fig. 14.



halten. Zugleich wird auch der innere Widerstand der Thermo-elemente bedeutend vermindert. Bei denjenigen Thermosäulen, welche, wie die für galvanoplastische und elektrolytische Zwecke bestimmten, durch Leuchtgas betrieben werden, benutzt Gölcher seine hohlen Thermoelktroden zugleich zur Gaszuführung. Jedes Element erhält auf diese Art eine kleine Heizflamme, die Verbrennung ist aber bei genügendem Zutritt eine sehr vollkommene und die Heizkraft des Gases wird sehr gut ausgenutzt, der Gasverbrauch ist ein geringer. Dabei hat die Gölcher'sche Thermosäule eine sehr compendiöse und handliche Form.

Unsere Fig. 14 zeigt uns eine Gölcher'sche Thermosäule von 50 Elementen für galvanoplastische und elektrolytische Zwecke.

1) Elektrotechn. Ztschr., 28. März 1890, S. 187.

Ihre hohlen positiven Elektroden bestehen aus dünnen Röhrchen von chemisch reinem Nickel, welche in zwei Reihen in einer Schieferplatte befestigt sind, die den Abschluß eines unter ihr befindlichen Gaszuführungschanals von U-förmigem Querschnitt bildet. Am Kopfe jedes Röhrchens ist eine Specksteinhülse mit 6 kleinen Löchern aufgeschraubt, durch welche das Gas austritt. Dasselbe wird hier entzündet, und die kleinen blauen Flämmchen erwärmen dann das aus einer kreisförmigen Messingplatte bestehende, unmittelbar über den Specksteinhülsen befindliche Verbindungsstück der beiden Elektroden. Dieses Verbindungsstück ist einerseits hart verlöthet mit den Nicklröhrchen, andererseits läuft es nach oben in eine Hülse aus, in welche die aus einer Antimonlegirung bestehenden negativen Elektroden eingegossen sind, welche die Form cylindrischer Stäbe mit winkelförmigen seitlichen Verlängerungen haben. An den Enden der Verlängerungen sind lange Kupferstreifen angelöthet, welche durch Einschnitte in den Rand der Schieferplatte gehalten werden und einerseits zur Abkühlung, andererseits zur Verbindung der Elemente dienen, zu welchem Zwecke jeder Kupferstreifen durch einen aufgelötheten kurzen Draht mit dem Fußende des zum nächsten Elemente gehörigen Nicklröhrchens verbunden ist.

Die Inbetriebsetzung erfolgt sehr einfach, indem sich die Entzündung der kleinen Flämmchen rasch durch die ganze Reihe verbreitet, sobald man die ersten anzündet.

Diese Thermosäulen sollen sich nach dem in der Fabrik der Firma Julius Pintsch in Berlin gemachten Erfahrungen zum Ersatz von Bunsen-Elementen vorzüglich eignen, und zwar soll je eine Säule von 50 Elementen in ihrer Leistung mindestens zwei große Bunsen-Elemente ersetzen können. Die Betriebskosten einer solchen Säule betragen 3 bis 3 1/2 Pfennig für die Stunde.

Außer zu galvanoplastischen und elektrolytischen Arbeiten dürften sich diese Säulen auch zum Betrieb kleiner Motoren für zahnärztliche Zwecke, sowie in allen denjenigen Fällen eignen, wo man mit einer geringen elektrischen Energie auskommt und nur eine möglichst einfache und bequeme Stromerzeugung zu haben wünscht.

Elektrische Eigenschaften des Quarzes. — Bei einer Untersuchung der elastischen Eigenschaften des Quarzes

sand W. E. Röntgen sich veranlaßt, zu versuchen, ob Elektricität in regelmäßiger Weise erzeugt wird, wenn ein cylindrisches Quarzstäbchen, dessen Achse parallel der Hauptachse ist, einer Torsion ausgesetzt wird.<sup>1)</sup> Zu dem Ende wurde ein solches aus einem rechtsdrehenden, einfachen und nicht verwachsenen Krystall gedrehtes Stäbchen von 9 cm Länge und 0.71 cm Dide an beiden Enden mit Messingfassung versehen, um es mit der Torsionsvorrichtung verbinden zu können. Die Versuche ergaben nun, daß Elektricität entsteht in dem Augenblicke, wo die Torsion anfängt; die Elektricität nimmt an Stärke zu, wenn die Torsion vermehrt wird, und bleibt constant, wenn die Torsion ungeändert bleibt. Läßt man mit der Torsion nach, so entsteht sofort die entgegengesetzte Elektricität von vorher, und ist das Stäbchen wieder in den untordirten Zustand zurückgekehrt, so ist auch alle Elektricität verschwunden. Eine Torsion in der entgegengesetzten Richtung erzeugt ebenfalls, und zwar in derselben Weise Elektricität; nur ist dieselbe gleichnamig mit derjenigen, welche vorher bei Abnahme der Torsion auftrat. Diese Verhältnisse sind ganz die gleichen an allen Punkten einer Gradon, die parallel zur Achse auf der Oberfläche des Cylinders liegt. Dagegen findet man verschiedene Verhältnisse, wenn man der Reihe nach verschiedene im Kreise um den Cylinder herumliegende Stellen untersucht. Es ergibt sich nämlich, daß bei Zunahme einer stets gleichgerichteten Torsion an verschiedenen Stellen verschiedene Elektricitäten entstehen, und daß ein Wechsel der Elektricität eintritt, wenn man vier um ungefähr 90° von einander entfernte Punkte dieses Kreises überschreitet; an diesen vier Punkten tritt also keine Elektricität auf, mag die Richtung der Torsion sein, welche sie wolle. Denkt man sich durch diese vier Punkte gerade Linien auf dem Cylinder gezogen, so theilen dieselben die Oberfläche in vier ungefähr gleichgroße Theile, von denen jeder gleichnamig elektrisch wird, während zwei benachbarte Theile entgegengesetzte Elektricität erhalten, die Trennungslinien selbst aber beständig unelektrisch bleiben.

Bekanntlich giebt es auch bei der durch Druck erregten sogenannten Piezoelektricität solche Flächen mit entgegengesetzten

1) Wiedemann's Ann. Bd. 39, S. 17.

Electricitäten und dazwischenliegenden unelektrischen Trennungslinien. Die Anzahl dieser Linien ist aber beim Bergkry stall sechs. Zwei von ihnen fallen nach Röntgen zusammen mit zwei einander gegenüberliegenden Linien fehlender Torsions-electricität; jede der beiden anderen Linien letzterer Art aber liegt in der Mitte zwischen zwei Linien fehlender Pizoelectricität.

Röntgen hat aber weiter noch gezeigt, daß wenn man umgekehrt der Oberfläche des Quarzstäbchens Electricität zuführt, und zwar so, daß je zwei neben einander liegende von den erwähnten vier Theilen entgegengesetzte Electricitäten erhalten, der Stab eine Drehung um seine Achse erleidet von der Art, daß dieselbe Drehung, mechanisch hervorgerufen, die entgegengesetzte Electricisirung erzeugen würde.

Deformationsströme. — Seinen früheren Arbeiten über die durch Verlängerung und Verkürzung von Nidelspulven entstehenden sogenannten Deformationsströme, welche auf S. 198 u. f. des vorigen Jahrganges dieses Jahrbuches Erwähnung gefunden haben, hat Braun noch weitere Untersuchungen folgen lassen <sup>1)</sup>, aus denen zunächst hervorgeht, daß der Deformationsstrom zwar abhängt von der Stärke der permanenten longitudinalen Magnetisirung, aber doch mit derselben nicht in so engem Zusammenhange steht, daß er derselben proportional wäre oder mit dem Sinn derselben sich umkehrte.

Auch in Spulen von hartem Eisendraht hat Braun, nachdem es ihm möglich war dieselben stark zu magnetisiren, Ströme nachweisen können, welche den Deformationsströmen in Nidelspiralen zu entsprechen scheinen. Sie zeigen aber weder die Intensität noch die Regelmäßigkeit der im Nidel auftretenden. Der Sinn des Stromes ist nicht, wie bei den Nidelspiralen einfach durch die Art der Deformation bestimmt, sondern hängt auch ab von der letzten unmittelbar vorhergegangenen Deformation: eine Dilatation, die einer Compression folgt, verhält sich anders als wenn ihr eine Dilatation vorausging.

Bei starkem Indielängeziehen einer Spule wird dieselbe gleichzeitig aufgerollt und tordirt. Durch solche Torsion entstehen aber, wie zuerst G. Wiedemann an magnetisirtem Eisen

1) Wiedemann's Ann. Bd. 38, S. 53.

und Stahl nachgewiesen, elektrische Ströme, welche Braun später auch am Nickel beobachten konnte. Derselbe hat aber schon früher und so auch neuerdings wieder sich davon überzeugt daß hierin nicht die Erklärung für die von ihm als Deformationsstrom bezeichnete elektrische Bewegung liegen kann.

Was die Erklärung dieser Ströme anlangt, so liegt in der That der Gedanke, sie als Torsionsströme aufzufassen, sehr nahe. In der That glaubt Zehnder<sup>1)</sup>, daß man sie auf die beim Ausziehen einer Spule entstehende Torsion des Drahtes um seine Mittellinie zurückführen könne. Diese Ströme entstehen aber auch, wenn man die Spule so auszieht, daß eine Torsion der Enden unmöglich wird. Eine Torsion des Drahtes könnte also nur in der Weise eintreten, daß dieselbe von einem Ende bis zur Mitte des Drahtes hin zu- und von da bis zum anderen Ende hin abnimmt. Dadurch müßten aber in beiden Spulenhälften entgegengesetzte Ströme entstehen, wenn die Richtung derselben überhaupt mit einer bestimmten Richtung in der Drahtachse einsinnig verbunden ist. So lassen sich also die Erscheinungen nicht erklären. Man könnte aber denken, daß es nicht auf die Verschiebung, sondern auf die elastische Kraft ankomme, daß es also genüge, wenn im Drahte nur das Bestreben zur Torsion vorhanden wäre. Eine Reihe von Versuchen, die Braun angestellt hat, zeigt aber, daß eine derartige Wirkung nicht existirt. So bleiben also die Torsionsströme für die Erklärung der in Rede stehenden Erscheinung ausgeschlossen.

Vielmehr ist Braun zurückgekommen auf die früher von ihm verworfene Ansicht, daß die Deformationsströme Folge einer Aenderung der circularen Magnetisirung des Drahtes durch die Deformation desselben sind. Bedingung für dieselbe ist also die circulare Magnetisirung des Drahtes. Ist diese Erklärung richtig, so ist man zur Annahme einer so unerwartet eigenartigen Stabilität dieser circularen Magnetisirung im Nickel genöthigt, daß daraus ein auffallender Unterschied im Verhalten dieses Metalls gegenüber dem des Eisens sich ergibt.

Zerstreunung der negativen Elektricität durch das Sonnen- und Tageslicht. — Durch die im vor. Jahrg.

1) Wiedemann's Ann. Bd. 38, S. 68.



dieses Jahrb., S. 136, erwähnte Theorie der Lufterlektricität von Arrhenius erhält die Frage Bedeutung, ob dem Sonnen- und Tageslicht die Fähigkeit beizumohnt, negativ elektrisirten Körpern ihre Ladung allmählich zu entziehen. Eine solche Einwirkung ist zuerst von Poor nachgewiesen worden <sup>1)</sup>, dann aber haben auch Julius Elster und Hans Geitel durch Versuche, die sie von Mitte Mai bis Mitte Juni vor. J. angestellt, sich davon überzeugt, daß nicht nur das directe Sonnenlicht, sondern selbst das zerstreute Tageslicht unter geeigneten Versuchsbedingungen einen negativ elektrischen Körper in kurzer Zeit entladet. <sup>2)</sup>

Wird eine Zinkschale von 20 cm Durchmesser isolirt im Freien so aufgestellt, daß sie dem Einflusse der atmosphärischen Elektricität entzogen ist, und verbindet man sie leitend mit einem Quadrantenelektrometer oder Erner'schen Elektroskope, so überzeugt man sich leicht davon, daß die trocken mit Smirgel abgeriebene Schale bei Beleuchtung mit Sonnenlicht eine negative Ladung von etwa 300 Volt in 60 Sekunden vollständig verliert, während eine gleich große positive Ladung festgehalten wird. Die Zerstreuung der negativen Elektricität hört auf, sobald die Schale sich im vollkommen dunkeln Raum befindet; sie wird bedeutend geschwächt, wenn die Sonnenstrahlen zuvor durch eine Glasplatte gehen. Dagegen fallen die Blättchen des Elektroskopes sehr lebhaft zusammen, wenn die Schale nur vom Lichte des blauen Himmels getroffen wird.

Die Wirkung erlischt vollständig, wenn man die Schale mit Wasser füllt oder ein feuchtes Tuch über sie spannt.

Noch einfacher gestalten sich die Versuche, wenn man die zu belichtenden Metalle in Drahtform direct am Knopfe des Erner'schen Elektroskopes befestigt. Bei Anwendung frisch gepulverter Drähte von Aluminium, Magnesium oder Zink ist eine dauernde negative Elektrisirung des Elektroskopes im Sonnenlicht überhaupt nicht möglich.

Sonach kommt, wenigstens bei Anwendung bestimmter Metalloberflächen, dem Sonnen- und Tageslicht dieselbe Eigenschaft zu, welche Herz, Hallwachs u. A. für das elektrische

1) Repertorium der Physik XXV, S. 105.

2) Wiedemann's Ann. Bd. 38, S. 40.

Bogen- und Funkenlicht nachgewiesen haben. Vgl. dieses Jahrb. XXV, S. 204. Da dieses Ergebniß im Widerspruch mit den Erfahrungen vieler anderer Beobachter stand, so waren Elster und Geitel anfangs der Meinung, daß dasselbe nur eine Folge des besonders klaren Himmels in den letzten Tagen des Mai und den ersten des Juni vorigen Jahres sei, und sie befürchteten, daß die Erscheinung sich zu anderen Zeiten des Jahres bei niedrigerem Sonnenstande nicht werde beobachten lassen. Diese Befürchtung hat sich aber als grundlos erwiesen und es hat sich ergeben <sup>1)</sup>, daß die Erscheinung bei Verwendung geeigneter Stoffe sich immer und schon im zerstreuten Tageslicht mit vollkommener Deutlichkeit zeigt.

Electricitätsleitung in Flüssigkeiten. — Hat man eine Flüssigkeit in die mit Elektroden versehenen Gefäße gefüllt, so nimmt oft ihr Leitungsvermögen anfangs beträchtlich ab, anstatt infolge der Auflösung der Glassubstanz langsam zu steigen, und erst nachdem ein kleinster Werth erreicht worden ist, geht es wieder in normaler Weise in die Höhe. Da diese Erscheinung nicht immer eintritt, sondern bisweilen ohne angebbaren Grund ausbleibt, so wirkt sie oft recht störend. Emanuel Pfeiffer in München, der dieselbe näher untersucht hat, ist nun zu dem Ergebniß gekommen <sup>2)</sup>, daß diese anfängliche Abnahme der Leitungsfähigkeit beim Wasser nur dann auftritt, wenn dasselbe mit der freien Atmosphäre in Verbindung kommt. Sperrt man aber das Wasser ganz ab von der atmosphärischen Luft oder läßt man es nur mit (etwa durch vorheriges Schütteln des Gefäßes) gereinigter Luft in Verbindung, so treten diese Depressionen nicht auf. Die Depression bildet sich um so rascher und stärker aus, je größer die Berührungsfläche mit der atmosphärischen Luft im Verhältniß zur Wassermasse ist; ihre Größe ist zwar bei verschiedenen Temperaturen dieselbe, aber die zu ihrer Ausbildung erforderliche Zeit nimmt mit steigender Temperatur rasch ab.

Bei einem Gehalte des Wassers an freier Basis, gleichgültig ob starker oder schwacher, werden die GesamtdPRESSIONEN

1) Wiedemann's Ann. Bd. 38, S. 496.

2) Dies., Bd. 37, S. 539.

immer kleiner und verschwinden endlich ganz. Bei noch stärkerem Gehalte an Basis wird nur noch eine Zunahme der Leitungsfähigkeit beobachtet, eine Folge der allmählich eintretenden Verunreinigung des Wassers.

Zusatz eines neutralen Salzes (Chlornatrium) ändert die Größe der Depression nicht.

Bei Zusatz freier Säure aber (Kohlen- und Salzsäure) wachsen die Depressionen mit steigendem Säuregehalt. Es zeigt sich also hier das entgegengesetzte Verhalten von dem bei Basen eintretenden, und das neutrale Salz steht in der Mitte.

Was nun die Verunreinigung der Luft anlangt, welche die Depressionen verursacht, so ist Pfeiffer geneigt, organische Theilchen als solche anzusehen. Man muß dann annehmen, daß dieselben beim Eindringen in das Wasser dessen Leitungsfähigkeit nicht erhöhen, dagegen leitende Theilchen aus demselben an sich nehmen und es dadurch weniger leitend machen.

Die Fortleitung elektrischer Wellen durch Drähte bildet den Gegenstand einer Arbeit von H. Herz <sup>1)</sup>, welche die gewöhnliche Vorstellung von der Rolle, welche die Leiter bei der Fortpflanzung elektrischer Erregungen spielen, vollständig zu ändern berufen sein dürfte. Fließt ein unveränderlicher elektrischer Strom in einem cylindrischen Drahte, so erfüllt er jeden Theil des Querschnittes mit gleicher Stärke; ist aber der Strom veränderlich, so wird diese einfache Vertheilung durch Selbstinduction geändert. Da nämlich die mittleren Theile von allen übrigen durchschnittlich weniger entfernt sind als die Randtheile, so hemmt die Induction die Veränderungen des Stromes in der Mitte stärker als am Rande, und es wird daher die Strömung das Randgebiet bevorzugen. Bei hundert Stromwechseln in der Secunde kann die Abweichung von der normalen Vertheilung schon nicht mehr unmerklich sein; mit der Anzahl der Stromwechsel wächst diese Abweichung rasch, „und wenn gar die Strömung ihre Richtung viele Millionen mal in der Secunde wechselt, so muß nach der Theorie fast das ganze Innere des Drahtes stromfrei erscheinen und die Strömung sich auf die nächste Umgebung der Grenze beschränken“. In solchen äußersten Fällen ist nun

1) Wiedemann's Ann. Bd. 37, S. 395.

diese Auffassung des Vorganges nicht ohne physikalische Schwierigkeiten und es treten die Vorzüge einer anderen hervor, welche bereits vor einigen Jahren von D. Heaviside und J. H. Poynting aus Maxwell's Gleichungen abgeleitet worden ist. „Dieser zufolge pflanzt sich die elektrische Kraft, welche den Strom bedingt, überhaupt nicht in dem Drahte selber fort, sondern tritt unter allen Umständen von außen her in den Draht ein und breitet sich in dem Draht verhältnißmäßig langsam und nach ähnlichen Gesetzen aus, wie Temperaturveränderungen in einem wärmeleitenden Körper. Es wird also, wenn die Kräfte in der Umgebung des Drahtes die Richtung beständig ändern, die Wirkung dieser Kräfte sich nur auf eine sehr kleine Tiefe in das Metall hineinerstrecken; je langsamer die Schwankungen werden, desto tiefer wird die Wirkung eindringen, und wenn endlich die Aenderungen unendlich langsam erfolgen, so hat die Kraft Zeit, das ganze Innere des Drahtes mit gleichmäßiger Stärke zu füllen.“ Durch die Versuche, welche Hertz ausgeführt hat, wird nun diese letzte Theorie bestätigt, „und man wird finden, daß diese wenigen Versuche genügen, um die Auffassung der Herren Heaviside und Poynting im höchsten Grade nahe zu legen“.

Es mag hier bemerkt werden, daß die von Hertz bei diesen Versuchen verwendeten Apparate und Methoden die im vorigen Jahrg. dieses Jahrbuchs, S. 218 u. f., beschriebenen sind; die benutzten elektrischen Wellen hatten in Drähten einen Abstand der Knoten von nahezu 3 m.

Wenn ein primärer Leiter durch den Luftraum hindurch auf einen secundären Leiter wirkt, so dringt die Wirkung in den letzteren unzweifelhaft von außen her ein. Eine geschlossene Metallhülle ist für diese Wirkung ganz undurchlässig; stellt man daher einen secundären Leiter in so günstiger Stellung neben dem primären auf, daß man Funken von 5 — 6 mm Länge erhält, und umgiebt dann diesen secundären Leiter mit einem geschlossenen Kasten von Zinkblech, so sind nicht mehr die geringsten Funken wahrzunehmen, und ebenso verschwinden dieselben, wenn man den primären Leiter mit einem Kasten umgiebt. Bei langsamen Stromschwankungen ist dieser Schutz nicht mehr in gleichem Grade wirksam, sowie ja auch eine die Wärme schlecht leitende Hülle das Innere zwar vollständig gegen rasche

Temperaturänderungen schützt, aber weniger gegen langsame Schwankungen und gar nicht gegen eine dauernde Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur. Je dünner die Hülle, um so schnelleren Schwankungen gestattet sie eine Einwirkung auf das Innere. Doch gelang es Hertz nicht auf einfache Weise die erforderliche Dünne zu erreichen; ein mit Stanniol überzogener Kasten schützte noch vollständig, und ebenso ein Kasten aus Goldpapier, wenn nur die Ränder der einzelnen Papiere sich leitend berührten. Die Dicke des leitenden Metalles war in diesem Falle kaum auf  $\frac{1}{20}$  mm zu schätzen. Hertz zog nun die schützende Hülle möglichst eng um den secundären Leiter zusammen. Zu dem Ende erweiterte er seine Funkenstrecke auf etwa 20 mm und legte, um gleichwohl elektrische Bewegungen in ihr wahrnehmen zu können, eine Hilfsfunkenstrecke gerade gegenüber der gewöhnlich benutzten an. Der Leiter wurde nun umgeben mit einer möglichst dünnen röhrenförmigen Hülle, die ihn nicht berührte, ihm aber so nahe als möglich kam und in der Nähe der Hilfsfunkenstrecke durch ein Drahtnetz gebildet wurde. Zwischen den Polen dieser Hülle traten ebenso lebhaftes Funken auf, wie vorher in dem secundären Leiter selbst; in dem eingeschlossenen Leiter aber gab sich nicht die geringste elektrische Bewegung kund. „Obgleich also die elektrischen Erregungen an der Oberfläche unseres Leiters so kräftig sind, daß sich Funken von 5—6 mm ergeben, herrscht doch schon etwa  $\frac{1}{20}$  mm unterhalb der Oberfläche so vollkommene Ruhe, daß es nicht möglich ist, die kleinsten Funken zu erhalten. Es wird uns so die Vermuthung nahe gelegt, daß das, was wir inducirte Strömung in dem secundären Leiter nennen, ein Vorgang sei, welcher sich im Wesentlichen in seiner Umgebung abspielt, sein Inneres aber kaum in Mittheilenschaft zieht.“

Man könnte nun zugeben, daß es sich so verhalte, wenn die elektrische Erregung durch den nicht leitenden Raum erfolgt, dagegen behaupten, daß der Vorgang ein anderer sei, wenn sich dieselbe, wie man zu sagen pflegt, durch einen Leiter fortpflanzt. Stellt man neben die eine Endplatte des primären Leiters eine leitende Platte und befestigt an derselben einen langen geraden Draht, so läßt sich mit Hilfe desselben die Wirkung der primären Schwingungen auf große Entfernungen

fortleiten, und die gewöhnliche Anschauung ist, „daß dabei eine Welle im Drahte fortschreitet.“ Aus den Herz'schen Versuchen aber geht hervor, „daß sich alle Aenderungen auf den äußeren Raum und die Oberfläche beschränken, und daß das Innere des Drahtes von der vorübergehenden Welle nichts weiß.“

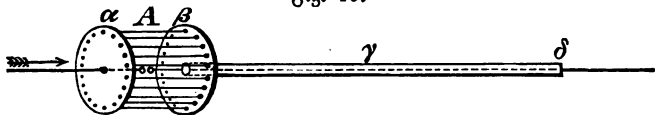
Einige der Herz'schen Versuche sind folgende. In die wellenführende Leitung wurde ein sehr dicker, 1.5 m langer Kupferdraht mit Funkenstrecke eingeschaltet, der an seinen Enden rechtwinklig durch die Mitte zweier kreisförmigen Metallscheiben ging, deren jede am Rande 24 Löcher in gleichen Abständen trug. Wenn die Wellen den Draht durchliefen, erregten sie Funken bis zu 6 mm Länge. Als aber zwischen correspondirenden Löchern der beiden Scheiben ein dünner Kupferdraht ausgespannt wurde, sank die Funkenlänge auf 3.2 mm. Die Wirkung blieb dieselbe, wenn statt des dünnen ein dicker Draht oder wenn statt des einen Drahtes vierundzwanzig zwischen zwei correspondirenden Löchern ausgespannt wurden. Anders, wenn die Drähte auf dem Rande der Scheibe vertheilt wurden. Schaltete man dem ersten Drahte gegenüber einen zweiten ein, so sank die Funkenlänge auf 1.2 mm, bei 4 Drähten in gleichen Abständen betrug sie nur noch 0.5 mm, bei 8 Drähten kaum 0.1 mm, und nach Einschaltung aller 24 Drähte waren keine Funken mehr im Innern wahrzunehmen. Gleichwohl war der Widerstand des innern Drahtes viel kleiner als der der äußeren Drähte zusammen genommen, auch hat Herz noch besonders gezeigt, daß es auf den Widerstand gar nicht ankommt.

Wird neben der in der beschriebenen Weise gebildeten Drahtrohre als Nebenschluß eine Leitung hergestellt, welche der im Innern gleich ist, so erhält man in der äußeren, ungeschützten Leitung lebhafteste Funken, in der inneren, geschützten, keine. „Wir haben hier ein elektrodynamisches Analogon zu dem elektrostatischen Versuch, welcher unter dem Namen des elektrischen Vogelbauers bekannt ist.“

Der Versuch wurde weiter abgeändert, indem die beiden Scheiben einander so weit genähert wurden, daß sie mit den zwischen ihnen ausgespannten Drähten einen zur Aufnahme des Funkenmitrometers genügenden Drahtkäfig bildeten (Fig. 15). Die eine der beiden Scheiben  $\alpha$  blieb in leitender Verbindung mit dem Mitteldraht, die andere  $\beta$  aber erhielt in der Mitte

eine Oeffnung, durch welche der Draht isolirt hindurchging. An diese Scheibe war aber ein leitendes Rohr  $\gamma$  angelegt, welches den Mitteldraht, ohne ihn zu berühren, auf eine Strecke von 1.5 m umgab und dessen freies Ende  $\delta$  mit dem Mitteldraht leitend verbunden war. Der Draht mit seiner Funkenstrecke befand sich jetzt wieder im metallisch geschützten Raume, und insofern bot diese Anordnung nichts Neues; indem man aber das schützende Metallrohr durch Röhren von immer geringerer Wandstärke ersetzte, konnte man untersuchen, welche Wandstärke noch genügt zur Abhaltung des äußeren Einflusses. Sehr dünne Röhren aus Messing, Stanniol und unechtem Schaumgold erwiesen sich als vollkommen schützend; erst im Innern von chemisch versilberten Glasröhren traten Funken auf, doch erst dann, „wenn die Silberschicht schon nicht mehr völlig undurchlässig für Licht und sicherlich dünner als  $\frac{1}{200}$  mm war. Nicht in der Wirklichkeit, aber in der Vorstellung, können wir die Schutzhülle

Fig. 15.



sich mehr und mehr um den Draht zusammenziehen und schließlich mit seiner Oberfläche zusammenfallen lassen; wir dürfen wohl sicher sein, daß sich hierbei nichts Wesentliches mehr ändern wird. Wenn also die wirklichen Wellen auch noch so lebhaft um den Draht spielen, so ist doch sein Inneres völlig in Ruhe, und die Wirkung der Wellen bringt kaum viel tiefer in das Innere des Drahtes ein, als das Licht, welches von seiner Oberfläche reflektirt wird. Den eigentlichen Sitz dieser Wellen werden wir also auch nicht im Drahte suchen dürfen, sondern eher vermuthen, daß er in seiner Umgebung sich befindet, und statt zu sagen, daß unsere Wellen sich im Drahte fortpflanzen, werden wir besser sagen, daß dieselbe an dem Drahte entlang gleiten.“

Aus dem Vorgetragenen gelangt man zu der Ansicht, „daß schnelle elektrische Schwingungen völlig unfähig sind, Metallschichten von einiger Dike zu durchdringen, und daß es auf keine Weise möglich ist, mit Hilfe solcher Schwingungen im Innern

geschlossener metallischer Hüllen Funken zu erregen. Sehen wir also durch solche Schwingungen Funken erzeugt im Innern von Metallhüllen, welche beinahe, aber nicht vollständig geschlossen sind, so werden wir schließen müssen, daß die elektrische Erregung eingedrungen sei durch die vorhandenen Oeffnungen. Diese Auffassung ist auch richtig, aber sie widerspricht in einzelnen Fällen der üblichen Anschauung so vollkommen, daß man sich erst durch besondere Versuche bewegen läßt, die übliche Anschauung zu Gunsten der neuen zu verlassen.“ Ein derartiger sehr einfacher Versuch besteht darin, daß in der in Fig. 15 dargestellten Vorrichtung die schützende Röhre nicht wie vorher bei  $\delta$  mit dem Mitteldrahte verbunden und der Wellenzug in der Richtung von A nach  $\delta$  durchgeleitet wird. Es ergeben sich dann Funken von ähnlicher Lebhaftigkeit, als wäre die Funkenstrecke ohne allen Schutz; die Funken werden auch nicht kleiner, wenn man die Röhre bis auf 4 m verlängert. Man muß sich hier vorstellen, daß die Welle sich auf der Außenseite von A und  $\gamma$  fortpflanzt, um sich bei  $\delta$  zu theilen: der eine Theil geht in der gleichen Richtung weiter, der andere aber dringt bei  $\delta$  in die Röhre  $\gamma$  ein, läuft hier in dem Luftraume zwischen Röhre und Mitteldraht zurück und erregt den Funken in A. Letzterer verschwindet aber sofort, sobald man die Röhre bei  $\delta$ , sei es auch nur durch eine Kapsel von Stanniol, verschließt. Herz fügt noch weitere Beweise für die Richtigkeit der neuen Auffassung bei, die wir indessen hier übergehen. Während nach der älteren, jetzt allgemein üblichen Auffassung die Leiter als diejenigen Körper erscheinen, welche einzig die Fortführung der elektrischen Erregung vermitteln, die Nichtleiter aber als Körper, welche sich dieser Fortführung entgegenstellen, scheint umgekehrt nach der neuen, von Herz vertretenen Anschauung „alle Fortpflanzung der elektrischen Erregung durch die Nichtleiter zu geschehen, die Leiter setzen dieser Fortpflanzung einen für schnelle Aenderung unüberwindlichen Widerstand entgegen. Fast könnte man also geneigt sein, der Behauptung zuzustimmen, daß Leiter und Nichtleiter nach dieser Auffassung ihre Namen vertauschen müßten. Indessen kommt ein solches Paradoxon doch nur dadurch zu Stande, daß man die Angabe dessen unterschlägt, von dessen Leitung oder Nichtleitung man redet. Unzweifelhaft sind die Metalle Nichtleiter für die elektrische Kraft,



eben dadurch zwingen sie dieselbe unter gewissen Verhältnissen, sich nicht zu zerstreuen, sondern zusammenzubleiben, und werden so Leiter des scheinbaren Ursprungs dieser Kräfte, der Elektricität, auf welche sich die übliche Terminologie bezieht.“

Wärmewirkung elektrischer Ströme. — In der Sitzung der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften in London am 8. Mai d. J. hat William Henry Preece folgende Werthe für die Schmelzconstanten und Schmelzpunkte verschiedener Metalle gegeben: <sup>1)</sup>

	Schmelz- constante	Schmelz- punkt
Kupfer . . . . .	2530 . . .	1054° C
Silber . . . . .	1900 . . .	954
Aluminium . . . . .	1873 . . .	650
Neusilber . . . . .	1292 . . .	1200
Platin . . . . .	1277 . . .	1775
Platinoid . . . . .	1173 . . .	1300
Eisen . . . . .	774·4 . .	1600
Zinn . . . . .	405·5 . .	226
Blei . . . . .	340·6 . .	335
Legirung aus 2 Pb und 1 Sn . .	325·5 . .	180

Zur Erläuterung dieser Zahlen sei bemerkt, daß beispielsweise ein Kupferdraht vom Durchmesser  $d = 1$  cm durch einen Strom von  $a = 2530$  Ampère auf 1054° C erhitzt und dadurch zum Schmelzen gebracht wird.

Ueberhaupt ist die zum Schmelzen eines Drahtes vom Durchmesser  $d$  erforderliche Stromstärke  $C$  durch die Gleichung gegeben

$$C = a \sqrt{d^3}.$$

Da nach dem Joule'schen Gesetz die Temperaturerhöhung proportional dem Quadrat der Stromstärke ist, so reichen die vorstehenden Zahlen hin, um die Stromstärke  $C'$  zu ermitteln, die zur Erhitzung auf die Temperatur  $\theta'$  erforderlich ist. Ist  $C$  die Stromstärke, welche die Erhitzung  $\theta$  giebt, so erhält man

$$C' = C \sqrt{\frac{\theta'}{\theta}}.$$

1) Nature XLII, p. 94; vgl. auch Elektrotechn. Ztschr. 1890, 27. Juni, S. 360.

Für einen Kupferdraht von 1 cm Durchmesser hat man beispielsweise  $C = 2530$  und  $\theta = 1024$  und erhält also für  $\theta' = 13^0$

$$C' = 2530 \sqrt{\frac{13}{1054}} = 281 \text{ Ampère.}$$

Dabei ist aber vorausgesetzt, daß die Oberfläche des Kupferdrahtes dasselbe Strahlungsvermögen besitzt bei  $13^0$  wie in der Weißglühhitze. Da dies nicht der Fall ist, so muß der erhaltene Werth für niedrigere Temperaturen noch mit einem „Oberflächen-Coefficient“ multiplicirt werden, für welchen Preece folgende Werthe giebt:

Blankes polirtes Kupfer . . . . .	0.5
Schmutziges, oxydirtes oder mit	
Schellackfirniß geschwärztes Kupfer	0.6
mit Lampenruß überkleidetes	= 1.0

Zur Erwärmung eines Kupferdrahtes von 1 cm Durchmesser um  $13^0$  ist also eine Stromstärke  $C' = 0.5 \cdot 281 = 140.5$  Ampère ausreichend.

Bezüglich der von Preece gegebenen Formel

$$C = a\sqrt{d^3}$$

ist indessen zu bemerken, daß dieselbe für sehr dünne Drähte von weniger als 0.25 mm Durchmesser nicht mehr gilt. Nach Evershed erfordert ein sehr feiner Draht mehr Energie zur Erwärmung auf dieselbe Temperatur als ein stärkerer, und Ayrton hat auf mathematischem Wege gezeigt, daß bei dünnen Drähten die zur Erzeugung einer bestimmten Temperatur nöthige Stromstärke dem Durchmesser proportional sein müsse. Um hierüber erfahrungsmäßige Aufklärung zu erhalten, hat A. Bernstein Versuche mit feinen Drähten angestellt<sup>1)</sup>, und zwar bei verschiedenen Luftdrücken und schließlich auch im möglichst vollständig luftleeren Raume, während früher Beobachter die Drähte in der Luft durch den elektrischen Strom erwärmt hatten.

Bernstein machte nun gleichzeitig sechs Lampen mit geraden, dünnen Drähten von 0.26 bis 0.09 mm Durchmesser auf derselben Luftpumpe luftleer. Die Drähte wurden durch den Strom bis zur schwachen Rothgluth erhitzt. Zugleich wurden auch mehrere Lampen mit ausgepumpt, die statt der

1) Elektrotechn. Ztschr., Mai 1889, S. 250.

Platindrähte Kohlefäden von 0.9 bis 0.15 mm Durchmesser enthielten. Da jedoch die Kohlen nicht glühend gemacht wurden, so konnte kein gutes Vacuum erhalten werden.

Die Versuche zeigten nun, daß bei einem vollkommenen Vacuum die zur Erreichung einer bestimmten Temperatur des vom elektrischen Strome durchflossenen Leiters für die Flächeneinheit nöthige Energie vom Durchmesser des Leiters unabhängig ist. Bei einem nicht vollkommenen Vacuum aber hat die direkte Abkühlung durch die den Leiter umgebenden Gase einen bedeutenden Einfluß, welcher jedoch bei größerem Durchmesser erheblich geringer ist als bei kleinerem. Der stärkste der benutzten Drähte erforderte beispielsweise bei atmosphärischem Druck den sechsfachen, der feinste Draht aber den fünfzehnfachen Betrag von der im Vacuum nöthigen Energie.

Einfluß der Elektricität auf die Verdampfung von Flüssigkeiten. — Bisher gingen die Meinungen der Physiker darüber, ob ein solcher Einfluß stattfindet oder nicht, auseinander: Mollet, welcher die eine von zwei gleichen, mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllten Zinnshalen fünf Stunden elektrisirte, und ebenso Caballo fanden die Verdampfung durch Elektricität beschleunigt, Van Marum und Pfaff dagegen nahmen keine Vermehrung wahr. Als Peltier eine über einer dünnen, mit Wasser gefüllten Glasschale angebrachte Kugel elektrisirte, konnte er mit Hilfe einer Thermosäule ein Erkalten und somit schnelleres Verdunsten des Wassers nachweisen, und ebenso fand Mascart die Verdampfung gefördert durch Elektrisirung eines über das Gefäß gespannten Drahtgitters.

Vor einiger Zeit sind nun von W. Wirtz in Marburg Versuche in dieser Richtung mit Wasser, 92 procentigem Alkohol und 20procentiger Kochsalzlösung angestellt worden.<sup>1)</sup> Derselbe benutzte zwei Schalen aus dünnem Zinnblech von 22.67 cm Durchmesser, die an Seidenfäden isolirt aufgehängt waren, gleiche Flüssigkeitsmengen enthielten, und von denen die eine mittels einer unten angehängten Zuleitungslette mit dem einen Pole einer Töpler'schen Influenzmaschine verbunden wurde. Als Ergebniß stellte sich heraus, daß die Elektrisirung von Flüssigkeiten, so lange sie möglichst staubfrei sind,

1) Wiebemann's Ann. Bd. 37, S. 516.

die Verdampfung verzögert, und zwar die positive Elektricität in höherem Maße, als die negative, bei gewöhnlicher, d. h. positiver Luftelektricität. Diese Verminderung nimmt immer mehr ab und geht allmählich in eine Vermehrung über, wenn die Flüssigkeit mehr und mehr mit Staub bedeckt wird.

Die Verzögerung der Verdampfung erklärt Wirk daraus, daß nach Blake<sup>1)</sup> der aus ruhigen elektrisirten Flüssigkeitsoberflächen aufsteigende Dampf elektrisch neutral ist; derselbe wird daher von der elektrisirten Flüssigkeit angezogen. Bei bestäubter Flüssigkeit dagegen werden die Staubtheilchen elektrisch, also von der gleichnamig elektrischen Flüssigkeit abgestoßen und reißen dabei Flüssigkeitstheilchen mit sich fort. Umgekehrt schließt auch Wirk aus seinen Untersuchungen auf die Richtigkeit des von Blake ausgesprochenen Satzes, daß der von den elektrisirten Flüssigkeiten aufsteigende Dampf keine Elektricität mit sich führt. Es ist im vorigen Jahrg. dieses Jahrb., S. 194, erwähnt worden, daß Exner denselben bestritten, S o h n d e aber bei einer Wiederholung der Versuche Exner's dessen Resultat nicht bestätigt gefunden hat.

Die Wirk'schen Untersuchungen erstrecken sich auch auf den Einfluß der Elektricität auf die Ausflußgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus Capillarröhren. Nach Mollet soll die Ausflußmenge durch die Elektricität umsomehr vergrößert werden, je enger das Röhrchen ist, Carmo y dagegen fand dieselbe bei verschiedenen Oeffnungen theils vermehrt, theils vermindert. Nach Wirk aber bewirkt die Elektricität beim Ausfluß aus Capillarröhren von solchen Flüssigkeiten, welche dieselben benetzen, infolge der Abstoßung der Tropfen von dem unteren Ende der Röhre und der hierin begründeten Zerstörung des Flüssigkeitshäutchens eine Beschleunigung der Ausflußgeschwindigkeit, welche mit dem Abnehmen des Durchmessers und der Länge, sowie mit der Verbesserung des Leitungsvermögens der Röhre wächst.

1) Wiedemann's Ann. Bd. 19, S. 518.

Das Kerr'sche magneto-optische Phänomen. — Im Jahre 1877 hat Kerr gezeigt, daß die Schwingungsweise des Lichtes im Allgemeinen specifisch beeinflusst wird durch Reflexion an einem Magnete. Diese Erscheinung ist seitdem Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen; doch sind diese fast nur rein optischer Natur und betreffen namentlich das Verhalten des schief vom Magnete reflektirten Lichtes. Eine Arbeit von Kundt indessen, deren auch in diesem Jahrb. XXII, S. 196, gedacht worden ist, betrachtet auch die Abhängigkeit der Erscheinung von der Magnetisirung. Eine allseitigere Untersuchung nach dieser Richtung hin hat H. E. J. G. du Bois aus Haag ausgeführt.<sup>1)</sup> Er hat dabei optische Complicationen zu umgehen versucht, indem er stets das Licht fast senkrecht einfallen ließ.

Bei den Versuchen ging das Licht eines Birkonbrenners in horizontaler Richtung erstens durch ein rothes Glas, dann durch eine Beleuchtungslinse, drittens durch einen Lippich'schen Halbschattenpolarisator, es fiel viertens auf den verticalen Magnet-Spiegel, welcher es fünftens durch den Analysator und sechstens in ein achtfach vergrößerndes Fernrohr reflektirte. Als reflektirende Metallkörper wurden hauptsächlich eiförmige Rotationskörper aus verschiedenem Material verwandt, an welche in verschiedenen Lagen kleine spiegelnde Flächen geschliffen waren. Magnetisirt wurden dieselben in einer 30 cm langen Drahtspule mit 1080 Windungen, in deren Stromkreis ein Ampèremeter eingeschaltet war.

Für die Drehung  $\varepsilon$  der großen Ellipsenachse der senkrecht von einem Magnete reflektirten Strahlung fand du Bois die Formel bestätigt

$$\varepsilon = K I \cos(I, N) = K I_n,$$

in welcher  $I$  die Magnetisirung am Spiegel,  $I_n$  die zum Spiegel normale Magnetisirungscomponente und  $K$  eine Constante bedeutet, für welche du Bois den Namen „Kerr'sche Constante“ vorschlägt. Dieselbe ändert sich mit der Temperatur nur wenig, nicht mehr als einige Procente für 100°; jedenfalls weniger als der elektrische Widerstand und der Brechungsindex. Für rothes Licht hat sie in Minuten pro Magnetisirungseinheit die Werthe für

1) Wiedemann's Ann. Bd. 39, S. 25.

Robalt	Nickel	Eisen	Magnetit
—0·0198	—0·0160	—0·0138	+0·012

Obige Beziehung wurde allerdings zunächst nur für rothes Licht gefunden, darf aber jedenfalls auf Strahlung jeder Wellenlänge ausgedehnt werden.

Im Ganzen lassen nach du Bois diese Versuche keinen Zweifel mehr darüber bestehen, daß die specifischen Vorgänge bei der Reflexion des Lichtes an Magneten nur durch die gerade hinter dem Spiegel obwaltende Magnetisirung bedingt werden. Damit ist zugleich bewiesen, daß wenigstens ein Theil der Strahlung unter die Oberfläche eindringt und dort die magnetische Einwirkung erleidet, um dann reflektirt wieder auszutreten.

Indem wir uns nun zu einigen Anwendungen der Elektricität wenden, erwähnen wir zuerst

den elektrischen Distanzmesser des amerikanischen Leutnants Bradley A. Fiske.<sup>1)</sup> Diese Vorrichtung hat zunächst den Zweck, die jeweilige Entfernung und Position eines in Bewegung befindlichen Gegenstandes in jedem Augenblicke anzugeben. Mit ihrer Hilfe soll es also möglich sein, auf einem in voller Fahrt begriffenen Kriegsschiffe oder auch auf einem Küstenfort jederzeit die Lage eines in Sicht befindlichen Schiffes so genau zu wissen, daß man mit Sicherheit des Erfolges Schüsse auf dasselbe abgeben kann. Sie soll aber noch mehr leisten: sie soll nämlich der Bedienungsmannschaft jedes einzelnen Geschützes jederzeit anzeigen, ob dasselbe die gehörige Richtung hat. Da a. a. O. eine nähere Beschreibung der Vorrichtung nicht gegeben wird, auch keine Versuchsergebnisse veröffentlicht worden sind, so läßt sich nicht beurtheilen, wieweit das gesteckte Ziel erreicht worden ist, und wir müssen uns mit Erläuterung des Principes, nach welchem Fiske seine Anordnung getroffen hat, begnügen.

Zur Ermittlung der Entfernung eines unzugänglichen Punktes P ist es bekanntlich nöthig eine Linie von bekannter Länge, die sogenannte Standlinie, zu haben, von deren beiden Endpunkten man den in Rede stehenden Punkt sehen kann. Es bedarf dann nur die Messung der beiden Winkel, welche die

1) Harpers Monthly Magazine, June 1890, p. 53; Scientific American Supplement, No. 746 (April 19, 1890), p. 11915.

Visirlinie in jedem dieser Endpunkte mit der Standlinie einschließt, um die Unterlagen zu einer trigonometrischen Berechnung der Entfernung zu haben. Nun würde aber die wirkliche Messung der beiden Winkel und darauf folgende trigonometrische Berechnung für den Zweck einer augenblicklichen Bestimmung der Entfernung viel zu zeitraubend sein. Fiske hat deshalb eine Einrichtung getroffen, deren Princip nachstehend erläutert werden soll.

An jedem Ende der Standlinie AB befindet sich ein um eine verticale Achse drehbares Fernrohr, welches durch einen Beobachter auf den Punkt gerichtet wird, dessen Position zu bestimmen ist. Das Ocularende eines jeden dieser beiden Fernrohre gleitet auf einem metallenen halbkreisförmigen Bogen hin, dessen Durchmesser in die Standlinie fällt. Es handelt sich nun darum, das Dreieck ABP, welches durch die Standlinie und die Visirlinien der beiden Fernrohre bestimmt ist, im verjüngtem Maßstabe nachzubilden. Zu dem Zwecke sind in einem besonderen Raume zwei halbkreisförmige Bogen von derselben Leitungsfähigkeit wie die am Ende der Standlinie befindlichen parallel zu diesen aufgestellt; der Abstand ihrer Mittelpunkte A'B' entspricht der Standlinie und ist ein aliquoter Theil derselben. Um den Mittelpunkt jedes Bogens ist ein metallener Zeiger drehbar, dessen freies Ende auf dem Bogen schleift. Es ist nun nöthig, diese Zeiger parallel zu den beiden Fernrohren zu stellen; ist dies erreicht, so bilden die Drehpunkte A' und B' beider Zeiger und ihr Schnittpunkt P' die Ecken eines Dreieckes, welches uns das über der Standlinie gedachte Dreieck ABP in verjüngtem Maßstabe darstellt. Um diese Parallelstellung zu erreichen, ist das Objectivende eines jeden Fernrohres mit dem entsprechenden Ende des Zeigers bei A', beziehentlich B' durch einen Leitungsdraht verbunden, in welchen eine galvanische Batterie eingeschaltet ist. Ferner ist das eine Paar gleichgerichteter Enden der Halbkreise bei A und A' durch einen Leitungsdraht I und das andere Paar durch einen Leitungsdraht II verbunden. Die Leitungsdrähte I und II sind aber außerdem noch durch eine Zweigleitung verbunden, in welche ein Galvanometer eingeschaltet ist. Sowie bei A und A' ist die Anordnung auch bei B und B' getroffen. Wird nun das Fernrohr z. B. bei A gedreht, so wird

der Widerstand, den der vom Fernrohr in den Metallbogen tretende Strom findet, auf der einen Seite des Ocularendes vergrößert, auf dem anderen verkleinert. Stand also vorher die Galvanometernadel auf Null, so wird sie jetzt einen Ausschlag machen. Derselbe läßt sich durch eine entsprechende Drehung des Zeigers bei A' beseitigen, und zwar ist die Einrichtung so getroffen, daß das Galvanometer auf Null zeigt, wenn Zeiger und Fernrohr parallel stehen. Der in dem Raume bei A' und B' stationirte dritte Beobachter hat also nur die beiden Zeiger so zu stellen, daß die beiden Galvanometer auf Null stehen; dann giebt die Lage des Schnittpunktes P' der beiden Zeiger gegen A'B' die Position des Punktes P an.

Das gleiche Princip, wie zur Bestimmung der Position des Punktes P, kann auch benutzt werden, um die Geschütze eines Forts auf diesen Punkt zu richten. Zu dem Zwecke sind die Punkte A' und B', die den beiden Beobachtungsstationen A und B entsprechen, auf einem Plane angegeben, welcher auch die Positionen der verschiedenen Geschütze angiebt. Gesezt, N' sei auf dem Plane die Position eines Geschützes N, so sind N' und N mit Kreisbogen und Zeigern versehen, wie A und A', B und B', außerdem ist bei N in einer Zweigleitung ein Galvanometer eingeschaltet. Der Zeiger bei N' wird auf P' gerichtet, was auch automatisch geschehen kann; dann ist der Zeiger bei N und damit das Geschütz so zu drehen, daß das Galvanometer auf Null steht. Das Geschütz ist nun auf P gerichtet. Auf dem mit einer Scala versehenen Zeiger bei N' kann man ferner die Entfernung NP ablesen, nach welcher sich die Elevation des Geschützes richtet. Man kann diese nach dem gleichen Princip mit Hilfe von Kreisbogen und Zeiger der Bedienungsmannschaft des Geschützes übermitteln.

Nach Angabe der erstenannten Quelle ist das Schiff „Chicago“ von der Marine der Vereinigten Staaten mit einem Fiske'schen Apparat ausgestattet, der Entfernungen bis zu 1500 Yards (1371 m) mit einem 0.6 Procent nicht übersteigenden Fehler angiebt, und der Apparat des Kreuzers „Baltimore“ soll noch genauer arbeiten.

Phonograph, Graphophon und Grammophon. — Die genannten drei Apparate haben das gemeinsam, daß sie menschliche Rede und Gesang, die Klänge von Musik-



instrumenten  $\propto$  aufzeichnen und in der für die redende oder singende Person, das Musikinstrument  $\propto$  charakteristischen Klangfarbe und sonstigen Eigenart wiedergeben. Am bekanntesten ist der Phonograph von Edison<sup>1)</sup>, von dem das Graphophon von Charles Sumner Tainter in Washington, an dessen weiterer Ausbildung auch Prof. Graham Bell und Dr. Chadwick Bell sich theiligt haben, nicht principiell verschieden ist. Bei beiden Apparaten befindet sich auf dem Grunde des Mundstückes, welches die aufzuzeichnenden Töne auffängt, eine Membran, welche durch diese Töne in Schwingungen geräth und dadurch einen auf ihrer Mitte angebrachten Bleistift in entsprechende Bewegungen versetzt. Als Membran benutzt Edison bei seinem verbesserten Phonographen, über welchen bereits in Jahrg. XXIV dieses Jahrbuchs, S. 234, berichtet worden ist, ein sehr dünnes Glasplättchen,

1) Die Erfindung des Phonographen kann zwar Edison nicht freitig gemacht werden; es ist aber bemerkenswerth, daß die Idee eines Apparates, der die menschliche Sprache wiedergiebt, sich schon ausgesprochen findet in einem fast verschollenen Buche, das Cyrano de Bergerac (1620—1655) um 1650 unter dem Titel „Histoires comiques ou voyage dans la lune“ verfaßt und von welchem der Bibliophile Jacob eine neue Ausgabe veranstaltet hat („Histoires comiques des états et empires de la lune et du soleil par Cyrano de Bergerac.“ Paris, Delahaye. 1858). Der Autor erzählt, wie er auf einem Ausfluge nach dem Monde dort einen Weltreisenden von der Sonne getroffen und mit ihm die Sehenswürdigkeiten unseres Erabanten besichtigt habe. Beim Abschied habe derselbe ihm zwei Bücher geschenkt, ein politisches Werk über die Staaten des Mondes und die Schrift eines der bedeutendsten Philosophen von der Sonne, in welcher bewiesen wird, daß alles wahr ist. Jedes Buch war in einer kostbaren Kapsel aufbewahrt, die eine aus einem geschliffenen Diamanten, die andere aus einer gespaltenen Perle bestehend. „Als ich“, erzählt Cyrano (S. 111 der Jacob'schen Ausgabe), „die Kapsel öffnete, fand ich darin ein Etwas von Metall, das fast wie eine Taschenuhr ausah und voll außerordentlich kleiner Federn und Triebwerke war. Es ist zwar ein Buch, aber ein wunderbares Buch, das weder Blätter noch Buchstaben hat; kurz, ein Buch, mit dessen Inhalt man sich durch die Ohren statt der Augen bekannt machen muß. Will jemand darin lesen, so zieht er die Maschine mittels einer großen Menge von allerlei dünnen Fäden auf, stellt den Zeiger auf das Capitel, welches er zu hören wünscht, und es strömen sofort, wie aus dem Munde eines Menschen oder einem musikalischen Instrumente alle die bestimmten und verschiedenen Töne hervor, deren sich die großen Seleniten zum Ausdruck ihrer Gedanken bedienen . . .“

während beim Graphophon ein Glimmerplättchen zur Verwendung kommt. Bei dem älteren Edison'schen Phonographen drückte der Schreibstift seine Bewegungen in eine Stanniolplatte ein, die auf einen mit gleichmäßiger Geschwindigkeit um seine Achse rotirenden und langsam in Richtung dieser Achse fort-rückenden Cylinder gespannt war. Tainter's und Bell's Patente aber sprechen vom Einschneiden der Tonschrift in Wachs, und Tainter's älteste Apparate von 1885 haben zur Aufnahme der Schrift auch eine Wachsplatte, entweder auf einer ebenen Platte oder, wie es später üblich geworden, auf einem Cylinder. Auch Edison benutzt bei seinem verbesserten Phonographen einen Wachsylinder, und zwar da, wo derselbe durch Patent geschützt ist, auf Grund eines Abkommens mit den Erfindern.

Beim Eindringen eines Schreibstiftes in Stanniol oder Wachs wird aber der Widerstand um so größer, je tiefer der Stift eindringt. Die größere oder geringere Intensität der einzelnen Töne bedingt aber ein tieferes oder weniger tiefes Eindringen, und es ist daher infolge des wechselnden Widerstandes eine mehr oder minder beträchtliche Aenderung der Schwingungen der Membran nicht zu vermeiden, wodurch die Treue der Tonschrift und die Klangfarbe bei der Wiedergabe geändert werden. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, benutzt Edison „zur Eingravirung der den Ton bildenden Vertiefungen einen Hohlmeißel, wie ihn die Tischler gebrauchen, um eine fortlaufende halbrunde Rille in die Wachsmasse einzuschneiden. Dieser natürlich sehr feine Meißel ist in wenig geneigter Stellung über der Walze angebracht, und zwar so, daß er, wenn kein Ton einwirkt, einen regelmäßigen feinen Span aus der Wachsmasse ausschneidet. Wenn die Membran sich nun durch sie treffende Schallschwingungen bewegt, so wird der Span mehr oder weniger tief ausgeschnitten. Das Ausschneiden eines Spanes findet aber stets statt, und es kann keinen Unterschied im Gegen-druck auf die Membran machen, ob er tiefer oder weniger tief geschnitten wird, wie es beim eingedrückten Stift der Fall ist. Daher kann der Apparat die Stimme vollständig reproduciren, und in der That haben wir von demselben Reproduktionen von wunderbarer Schärfe vernommen. Ich hielt es für angemessen,“ fügt Werner v. Siemens, dessen Worte wir hier wiedergeben, noch hinzu, „auf diese wesentlichste Feinheit des

Edison'schen Phonographen hier hinzuweisen, da dies bisher noch nicht geschehen ist." 1)

Zur Bewegung der Walze, auf welcher der Wachsylinder sich befindet, benutzt Edison einen elektrischen Motor, der allerdings einen recht gleichmäßigen Gang giebt, aber den Apparat sehr vertheuert. Lainter und Bell bewegen ihr Graphophon mit Hilfe eines Fußtrittes, bringen aber noch einen Regulator an, so daß es möglich sein soll, die Umlaufsgeschwindigkeit von 160 Umläufen in der Minute bis auf 1 oder 2 Umdrehungen genau zu erhalten, mag der Tritt auch noch so unregelmäßig bewegt werden.

Der verbesserte Phonograph hat sich im Herbst vorigen Jahres auch in Deutschland vielfach hören lassen und sein genialer Erfinder hat reichen Beifall geerntet. Besonders ist es die Treue, mit welcher der Apparat die charakteristischen Eigenthümlichkeiten der Stimmen der verschiedenen Redner oder Sänger wiederergiebt, welche allgemein in Erstaunen gesetzt hat. So reproducirte derselbe bei Gelegenheit eines Besuches, den Edison im September vor. J. der Fabrik von Siemens & Halske in Berlin abstattete, ein Boulanger-Couplet, das der berühmteste Bänkelsänger von Paris, Paulus, in denselben gesungen hatte, und unter den Zuhörern in Berlin befanden sich Besucher der Pariser Weltausstellung, die schon bei den ersten Worten seine Stimme wieder erkannten. Jede Nuance, jede Betonung, jeder Schnörkel, das Heben und Senken der Stimme kam so deutlich zum Ausdruck, daß man den Sänger fast vor sich zu haben glauben konnte, und stürmisch brauste nach dem letzten Tone der jubelnde Beifall der damaligen Pariser Zuhörer in dem Berliner Saale wieder, das Händeklatschen, das „Da capo“, das „bis“ und fröhliche Lachen, überdauert von den verhallenden Accorden der damaligen Clavierbegleitung. Wo immer er gewesen, hatte Edison mit seinem Phonographen aufgefangen, was er gehört: hier ein Offertorium, das Vorsingen eines Priesters, den Orgellaut und den Chor der Menge, dann wieder ein Orchesterstück und ein populäres Concert, Baß, Viola und Geige, Flöte und Clarinette, die schnellsten Läufe, Figuren, Verzierungen und Doppelgriffe in verblüffender Treue. Und nicht allein der

1) Elektrotechn. Ztschr., Dec. 1889, S. 554.

Ton, seine charakteristische Färbung ward wiedergegeben, nicht das Gesungene allein konnte man erkennen, sondern den Sänger, weichen doch die verschiedenen Musikpièces gerade in dieser Beziehung von einander ab. Es ist nicht zu viel gesagt, wenn behauptet wird, daß der Phonograph die Töne mit weit größerer Genauigkeit und Zuverlässigkeit festhält, als der Schnellphotograph das Bild.<sup>1)</sup>

Das Graphophon wurde in der Sitzung des Elektrotechnischen Vereins am 22. October vorigen Jahres durch einige Vertreter der International „Graphophon Company“ vorgeführt. Die Begrüßungsworte, welche einer dieser Herren in das Schallrohr gesprochen, wurden sehr deutlich wiedergegeben und den Zuhörern durch eine gabelförmige Schlauchvorrichtung zugeführt. Ebenso deutlich vernehmbar war die Wiedergabe des Dankes, den der Staatssekretär v. Stephan im Namen des Vereins aussprach. Indessen machten sich Nebengeräusche mit geltend, die vielfach durch das von der Tretevorrichtung in Bewegung gesetzte Schwungrad hervorgerufen wurden.<sup>2)</sup>

Tainter und Bell haben das Graphophon auch mit einer Schreibmaschine (Typendruker) verbunden. Der Apparat hat dann zwei kleine Tasten. Drückt man die erste nieder, so giebt das Graphophon die Rede wieder; nachdem es einige Worte gesprochen, wird die andere Taste niedergedrückt, der Cylinder bleibt dann still stehen, auch wenn man den Fußtritt bewegt, und man hat Zeit, die gehörten Worte zu drucken. Ist dies geschehen, so drückt man wieder die erste Taste nieder u.<sup>3)</sup>

Das Grammophon von Emil Berliner in Washington unterscheidet sich in mehrfacher Hinsicht von den beiden vorstehend besprochenen verwandten Apparaten. Zunächst ist die Vorrichtung zur Aufnahme der Rede u. vollständig von der zur Wiedergabe dienenden verschieden. Dies bezieht sich nicht bloß auf Schallbecher und Membran nebst daran befindlichem Stift, die ja auch bei dem neuen Edison'schen Phonographen eine verschiedene Einrichtung haben, wie schon bei unserer älteren Beschreibung erwähnt worden ist, sondern auch auf die Platte, welche die Lautschrift enthält.

1) Norddeutsche Allg. Ztg.

2) Elektrotechn. Ztschr., Nov. 1889, S. 520.

3) Dingler's Polytechn. Journal, Bd. 270, S. 383.

Sodann aber macht der Schreibstift nicht mehr oder minder tiefe Eindrücke in die Schreibfläche, sondern er bewegt sich parallel zu derselben und zeichnet, während sich dieselbe bewegt, auf ihr eine Wellenlinie. Es kommt also das Verfahren hier zur Anwendung, welches zuerst von Wilhelm Weber angegeben worden und gegenwärtig bei sehr vielen akustischen Registrirapparaten üblich ist. Auf die Schwingungen einer Membran angewandt findet man es schon bei dem in den fünfziger Jahren von Scott erfundenen und später von König verbesserten Phonautographen.<sup>1)</sup> Bei dieser Art der Bewegung bleibt der Widerstand, den der Stift findet, immer wesentlich derselbe, es ist daher kein störender Einfluß auf die Schwingungen der Membran zu befürchten.

Zur Aufnahme der Tonschrift dient eine kreisförmige Platte, gewöhnlich von Zinkblech, welche mit einem Aetzgrund überzogen und auf eine Drehscheibe geschoben wird, die ihr eine gleichmäßige Rotationsgeschwindigkeit von ungefähr 50 Umdrehungen in der Minute ertheilt. Der Aetzgrund wird erhalten, indem man 35 Gr. gelbes Wachs in  $\frac{1}{2}$  Lit. Petroleumbenzin so lange umrührt, bis sich ein homogen erscheinender käseartiger Niederschlag von Wachssetten in dem unteren Theile des Gefäßes abgesetzt hat. Die darüber stehende gelbe, klare Lösung wird dann in eine Flasche abgehoben. Wird etwas von dieser gelben Lösung auf eine reine Metallfläche gegossen, so bildet sich eine zarte fettige Haut, die mechanisch geringen Widerstand hat, jedoch ziemlich starke saure Lösungen verhindert, das Metall anzugreifen. Diese Haut bildet nun den Aetzgrund, in welchen ein Schreibstift, der von einer vibrirenden Membran bewegt wird, die Tonschrift als zarte Wellenlinie einzeichnet. Das Gehäuse dieser Membran, in welches man hineinspricht, wird langsam über die Metallscheibe von der Peripherie nach der Mitte zu verschoben, so daß die Tonschrift spiralförmig aufgezeichnet wird. Während der Aufzeichnung wird der Aetzgrund mit Spiritus naßgehalten, theils um den Widerstand desselben zu vermindern, theils um das Festsetzen von Staubfäden und sonstigen Unreinlichkeiten an der Spitze des Schallsehreibers zu verhüten. Wenn die Aufzeichnung beendet ist, wird der Spiritus mit Wasser abgespült

1) Pisko, die neueren Apparate der Akustik. Wien 1865. S. 71.

und in eine verdünnte Chromsäurelösung (50 Gr. sogen. 75 proc. technische Chromsäure in  $\frac{1}{2}$  Lit. Wasser) gelegt. Je nach der Größe der Tonschrift ist dieselbe dann in 5 bis 30 Minuten in die Metallplatte eingäßt. Letztere wird nun mit Wasser abgewaschen, und es können jetzt von ihr plastische Copien hergestellt werden, die dann zur Wiedergabe der aufgezeichneten Rede benutzt werden. Auch kann sie als Druckplatte benutzt und von solchen Schallbruden können auf Papier mittels Photogravüre Schallzeichnungen hergestellt werden, die mit der Originalplatte genau übereintönen. Auch können die gedruckten Schallschriften photographisch vergrößert und von diesen vergrößerten Zeichnungen vergrößerte Schallplatten durch Photogravüre gewonnen werden.

Bei der Wiedergabe übernimmt nun eine solche gravirte Schallspirale die Führung des auf einem rotirenden Hebelarme befindlichen Wiedergebers, der im Wesentlichen aus einer Membran mit einer darüberliegenden steifen Feder besteht, an deren freiem Ende eine Nadelspitze (am besten eine Sridiumspitze) eingesetzt ist.

Die Bewegung des Apparates erfolgte anfangs mit der Hand; es ist aber neuerdings von einem bedeutenden Uhrenfabrikanten ein Uhrwerk speciell zu diesem Zweck gebaut worden.<sup>1)</sup>

Die Idee, phonantographische Aufzeichnungen durch Graviren zu vertiefen und dieselben dann durch rückgängige Wirkung auf Stift und Membran den Originalschall wiedergeben zu lassen, ist übrigens schon im April 1877 von dem französischen Physiker Charles Cros entwickelt worden<sup>2)</sup>, indessen ohne daß derselbe zu ihrer Verwirklichung geschritten ist. Jedenfalls liegt in der Benutzung einer gravirten Metallplatte zur Wiedergabe ein ganz wesentlicher Vorzug des Berliner'schen Apparates, wie dies auch W. v. Siemens nach Vorführung des Grammophons in der Sitzung der Elektrotechnischen Gesellschaft am 26. November 1889 ausgesprochen hat. „Es scheint mir außerordentlich wichtig und interessant zu sein, daß

1) Mittheilung von Berliner in der Sitzung des Elektrotechnischen Vereins am 26. Nov. 1889, Elektrotechn. Ztschr., Dec. 1889, S. 553. — Ueber die ältere Einrichtung des Grammophons vgl. Dingler's Polytechnisches Journal Bd. 169, S. 115.

2) Comptes rendus T. LXXXIV, p. 1082.

das Grammophon nicht wie der Phonograph senkrechte Eindrücke macht, über die nachher der Stift weggeht, sondern daß bei diesem Apparat die Schwingungen der schreibenden Membran als transversale Schwingungen in einer fortlaufenden Spirale registriert werden. Man muß sagen, daß es möglich, wenn nicht selbst wahrscheinlich erscheint, daß diese Methode, wenn erst soviel Mühe und Arbeit in ihre Ausbildung gesteckt ist, wie sich in dem Phonographen bereits angesammelt findet, vielleicht sogar schärfere Wiedergaben der Sprachlaute geben wird, als die beim Phonographen verwendete. Sie hat außerdem den großen Vortheil, daß die Zinkplatte mit geätzter Schalllinie ein dauerhafteres Material ist als ein Wachscylinder. Sie wird sich beim Gebrauch weniger abnutzen und auch dem Zahn der Zeit besser widerstehen.“

Was die Zukunft dieser in physikalischer Hinsicht höchst interessanten Apparate anlangt, so ist eine ausgedehnte Verwendung derselben in der Praxis wohl kaum zu erhoffen. Insbesondere ist wohl nicht im Ernst daran zu denken, daß in Zukunft in vielen Fällen an Stelle der Briefe und Telegramme mit Tonschrift versehene Wachscylinder treten werden, wie dies Edison in Aussicht gestellt hat. Ist doch deren Versendung und Aufbewahrung ungleich umständlicher als diejenige von Briefen, wozu noch kommt, daß man im Besitz eines Phonographen sein muß, um sie zum Sprechen zu bringen.<sup>1)</sup>

Bei der Vervollkommenung, welche der Phonograph neuerdings erfahren, hat man daran gedacht, diesen Apparat mit dem Telephon zu verbinden und beide zusammenwirken zu lassen. Nach einer amerikanischen Mittheilung sind auch derartige Versuche, welche William Hammer am 4. Februar vorigen Jahres im Franklin-Institut in Philadelphia anstellte, von gutem Erfolg begleitet gewesen.<sup>2)</sup> Es wurden u. a. musikalische Töne und gesprochene Worte auf einer Leitung von New-York nach Philadelphia übermittelt, hier von einem Phonographen aufgezeichnet und dann durch diesen einer Versammlung zu Gehör gebracht.

1) Vgl. über diese Frage den Artikel von G. van Nuyden im 1. Heft 1890 von „Unsere Zeit“.

2) Elektrotechn. Ztschr., März 1889, S. 170.

### Meteorologie und Klimatologie.

**Sternenstrahlung.** — Ueber die Größe der Sternenstrahlung oder Himmelswärme, d. h. derjenigen Wärmemenge, welche von den Himmelskörpern mit Ausnahme der Sonne in unsere Atmosphäre gelangt, sind von Fourier, Poisson und Pouillet theoretische Untersuchungen angestellt worden. Diese Physiker haben auch den Begriff der „Temperatur des Weltalls“ eingeführt, d. h. derjenigen Temperatur, welche eine die Wärme vollständig absorbirende Masse ohne Atmosphäre an Stelle der Erde im interplanetaren Raume nur allein unter dem Einfluß der directen Wärmestrahlung der Gestirne annehmen würde. Es ist klar, daß diese sogenannte „Temperatur des Weltraums“ nichts gemein hat mit der thatsächlichen, von Ort zu Ort wechselnden Temperatur des den interplanetaren Raum erfüllenden Mediums, deren Kenntniß jedenfalls für uns viel wichtiger wäre. Nach Fourier's ersten Bestimmungen würde die Temperatur des Weltraumes „nur sehr wenig unter der Temperatur der Erdpole liegen und ungefähr — 50° bis — 60° C betragen“; absolute Werthe in Calorien giebt Fourier ebenso wenig wie Poisson; letzterer scheint übrigens den Einfluß der Himmelswärme noch erheblich über die Fourier'schen Bestimmungen gestellt zu haben. Sehr eingehende Untersuchungen über die Sternenstrahlung hat Pouillet (1838) geliefert in seinem „Mémoire sur la chaleur solaire, sur les pouvoirs rayonnants et absorbant de l'air et sur la température de l'espace“. <sup>1)</sup> Er gab die ersten absoluten Bestimmungen über die Größe der Strahlung des Weltalls, indem er berechnete, daß die gesammte Wärme des interplanetaren Raumes, die auf unsere Atmosphäre trifft, volle  $\frac{5}{8}$  von der mittleren Strahlung der Sonne ausmacht, d. i. ungefähr 0.4 Calorie auf den Quadratcentimeter und die Minute, woraus er dann weiter für die Temperatur des Weltraumes den Werth von ungefähr — 142° C ableitete.

Indessen macht Dr. J. Maurer in Zürich darauf aufmerksam <sup>2)</sup>, daß die Untersuchungen Pouillet's über die Sternenstrahlung und die Temperatur des Weltraumes für die Gegen-

1) Comptes rendus T. VII, p. 25.

2) Meteorolog. Ztschr., Januar 1890.



wart alle und jede Bedeutung verlieren und daß alle auf sie gegründeten Speculationen werthlos sind. Abgesehen von den ungenügenden physikalischen Grundlagen der Pouillet'schen Rechnung, kommt besonders der Umstand in Betracht, daß Pouillet seine Resultate aus der Annahme ableitet, daß die sogenannte Solarconstante oder die Wärmemenge, welche die Sonne in einer Minute an der Grenze der Atmosphäre auf eine Fläche von 1 qcm bei senkrechter Bestrahlung abgibt, 1.76 Calorien beträgt. Nach neueren Bestimmungen von Biolle beträgt dieselbe aber 2.56 Calorien, und Langley ist geneigt, 3 Calorien oder noch mehr dafür zu setzen. Mit Biolle's Werth geben aber Pouillet's Formeln für die Temperatur des Weltraumes den Werth  $-273^{\circ}$  und Langley's Annahme rückt dieselbe gegen minus unendlich hinaus.

Ueber die Größe der Energiemenge, welche uns durch Strahlung aus dem interplanetaren Raume zugeführt wird, auch nur einen ersten Näherungswerth zu erhalten, ist außerordentlich schwer. Die Untersuchungen von Maurer zeigen, „daß — unter steter Voraussetzung eines allgemeinen gültigen Strahlungsgesetzes mit sicheren Constanten, welches jederzeit gestattet, die von einem Körper absolut ausgestrahlte Wärmemenge aus dessen mittlerer Temperatur zu berechnen — die Bestimmung, resp. Beobachtung der an der Erdoberfläche auftretenden Sternenstrahlung zusammenhängt mit der Ermittlung der eigenen Strahlung der gesamten, ruhenden und nicht erleuchteten Atmosphäre und folglich diese Größe der Sternenstrahlung in letzter Instanz nothwendig abhängig sein muß von der mittleren Temperatur der gesamten zustrahlenden atmosphärischen Masse und ferner von dem Transmissionscoefficienten der letzteren für dunkle Wärmestrahlung. Beides sind Größen, bei welchen die mannigfaltigsten meteorologischen Factoren eine Rolle spielen und die deshalb einer ordentlichen Bestimmung nur sehr schwer zugänglich sind. Gesezt auch, es wären auf dem Wege der sicheren Beobachtung zuverlässige Werthe für den Transmissionscoefficienten der Atmosphäre, bezogen auf ihre eigene Strahlung, erhältlich, so stützt sich doch noch Alles auf die vorgängige Bestimmung der mittleren Temperatur der Atmosphäre.“ Zur Ermittlung der letzteren fehlen uns aber alle Unterlagen. Müssen wir aber

darauf verzichten, die Größe der auf die Erdoberfläche treffenden Sternstrahlung durch Rechnung zu bestimmen, so kann auch von einer derartigen Bestimmung der „Stellarconstanten“, d. h. der an der Grenze der Atmosphäre wirkamen Strahlung des Weltraumes keine Rede sein.

Noch weniger ist an eine directe Beobachtung einer so kleinen Größe zu denken. „Ich bin der festen Ueberzeugung“, sagt Langley, „daß die gesammte Wärmemenge, herrührend von allen Sternen und Planeten, noch nicht einmal den 10000. Theil einer Calorie erreicht“, und ebenso spricht sich Simon Newcomb dahin aus, daß es nicht möglich ist, die aus dem Weltraum an der Erde auftreffende strahlende Energie jemals zu beobachten, sowohl wegen ihrer Kleinheit (kaum ein Millionstel des entsprechenden Betrages der Sonnenwärme), als auch insbesondere wegen der Dazwischenkunft der eigenen Strahlung der Atmosphäre in den unteren Partien.

Maurer faßt daher das Ergebniß seiner Untersuchung in den Sätzen zusammen: „Alles deutet darauf hin, daß die Energiemenge, welche uns aus dem interplanetaren Raume vermöge der Radiation von Körpern hoher und niedriger Temperatur zugestrahlt wird, jedenfalls und namentlich im Vergleich zur Sonnenwärme und zur eigenen Strahlung der Atmosphäre, von der sie . . . gar nicht zu trennen, ganz belanglos ist. Daß die Sternenwärme aber jemals zur Erklärung gewisser meteorologischer Vorgänge an der Erdoberfläche, die eine außerirdische, also kosmische Ursache verlangen, mit Erfolg herbeigezogen werden könne, daran ist noch viel weniger zu denken.“

Ueber die Strahlung der Sonne hat Knut Ångström in den Sommern 1887 und 1888 mit neu construirten Instrumenten <sup>1)</sup> erst an der Westküste Schwedens, dann an der Ostküste auf der kleinen Insel Örelö (58° 56' Breite, 35° 40' östl. von Ferro) Beobachtungen und Messungen vorgenommen, um die Beziehung zwischen atmosphärischer Schichtendicke und Stärke der Sonnenstrahlung unter normalen Verhältnissen für jene Gegenden festzustellen. <sup>2)</sup> Im Ganzen ist die Zahl der Tage, an denen die Atmosphäre so rein und unveränderlich ist,

1) Beschreibung im Märzheft 1886 der Nova Acta Reg. Soc. Upsal.

2) Wiedemann's Ann. Bd. 39, S. 294.

daß man die Beobachtungen der Sonnenstrahlung zu weiteren Berechnungen benutzen kann, nur sehr klein. Crova, welcher sich in Montpellier mit Registrirung der Sonnenstrahlung mittels eines thermo-elektrischen Apparates beschäftigte, fand, daß nur ungefähr 1.9 Procent aller Tage von dieser Beschaffenheit sind.

Die Wärme, welche durch eine Schicht der Atmosphäre geht, hat man durch die einfache Formel

$$i = A p^d$$

auszudrücken versucht. Hier ist  $A$  die sogenannte „Sonnenconstante“, d. h. die Größe der Sonnenstrahlung außerhalb der Atmosphäre,  $p$  der sogenannte „Durchlässigkeitscoefficient“ und  $d$  die Dicke der Atmosphärenschicht, als Einheit die verticale Höhe der letzteren angenommen. Indessen hat dieses Gesetz keine vollständige Gültigkeit für die Sonnenstrahlung, weil die Absorption der Atmosphäre eine auswählende ist. Man wird daher die Sonnenstrahlung durch eine Reihe von Gliedern von der angegebenen Form darstellen müssen. Langley hat den Coefficienten  $p$  für verschiedene Wellenlängen bestimmt und gefunden, daß die Werthe desselben wachsen mit zunehmender Wellenlänge von 0.4 bis 0.9; es scheint also die Durchlässigkeit der Atmosphäre mit der Wellenlänge zu wachsen. Da Langley auch die spectrale Vertheilung der Energie außerhalb der Atmosphäre bestimmt hat, so ist es möglich, beliebig viele Glieder in der allgemeinen Formel der Sonnenstrahlung anzugeben. Es gelang jedoch Angström auf diesem Wege, eine gute Darstellung seiner Beobachtungen zu erlangen. War dies an sich nicht zu verwundern, da er unter ganz anderen atmosphärischen Verhältnissen beobachtet hatte, als der amerikanische Forscher, so erregte doch der Umstand seine Aufmerksamkeit, daß Langley's Untersuchungen keine Rechenschaft gaben über die starke Zunahme der Sonnenstrahlung bei kleinerer Schichtendicke. Dies deutet auf die Existenz eines sehr weiten Spectralbezirkles von starker und umfassender Absorption, für welchen Langley's Werthe für  $p$  nicht gelten. Angström findet nun, daß das steile Ansteigen der Intensität, welches er beobachtet hat und das sich auch in vielen anderen Beobachtungen wiederfindet, durch die Absorption der Kohlensäure zu erklären ist. Gerade in den äußersten Theilen des Sonnenspectrums übt nämlich die Kohlensäure eine sehr kräftige Absorption aus, was er in

einer besonderen Arbeit nachgewiesen hat.<sup>1)</sup> Schon durch frühere Untersuchungen von Fesher, Berner, Heine, Keeler war eine sehr starke Absorption der Wärmestrahlen durch die Kohlensäure dargethan; aus den Beobachtungen, welche Angström mit einem Spectroheliometer angestellt hat, folgt aber, daß die Absorption der Kohlensäure aus zwei nahe neben einander liegenden starken Banden besteht, deren Maxima die Wellenlängen  $\lambda = 2.60 \mu$  und  $4.36 \mu$  haben.

Angström stellt nun die von ihm beobachtete Sonnenstrahlung für eine Schicht von der Dicke  $d$  mit guter Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung durch die Formel

$$i = A_1 p_1^d + A_2 p_2^d$$

dar, in welcher die Coefficienten  $A_2$  und  $p_2$  der starken Kohlensäureabsorption entsprechen. Die Werthe der Coefficienten sind

$$A_1 = 1.56$$

$$p_1 = 0.786$$

$$A_2 = 2.45$$

$$p_2 = 0.134.$$

Die Vergleichung der Beobachtungen Angström's mit denen anderer Forscher ergibt ganz bedeutende Abweichungen, indem theils die Intensität für dieselbe Sonnenhöhe bedeutenden Schwankungen unterworfen ist, theils die Aenderungen im Laufe eines Tages für verschiedene Tage verschieden verlaufen. Es läßt sich dies durch die Kohlensäureabsorption gut erklären. Sobald nämlich der Kohlensäuregehalt, wenn auch nur unbedeutend, wächst, muß die Absorption durch Kohlensäure eher vollendet sein, das zweite Glied unserer Formel fällt dann weg und die Strahlung folgt dem einfachen Absorptionsgesetz. Wenn Frölich für Berlin das einfache Absorptionsgesetz für vollständig richtig hält, so erinnert Angström an die Möglichkeit, dies durch den größeren Kohlensäuregehalt in Folge der continentalen Lage und der Nähe der Großstadt zu erklären.

Im Uebrigen ist wohl die Kohlensäureabsorption nicht die einzige Ursache der erwähnten Variationen der Sonnenstrahlung. In der Atmosphäre giebt es gewiß noch andere veränderliche Bestandtheile, die eine Absorption des infrarother Theiles des Sonnenspectrums hervorrufen, z. B. Wasserdampf. Die Absorption desselben ist allerdings nicht so bedeutend, wie Lyndall

1) „Beiträge zur Kenntniß der Absorption der Wärmestrahlen durch die verschiedenen Bestandtheile der Atmosphäre“ in Wiedemann's Ann. Bd. 39, S. 267.

dies früher behauptet hat, aber doch thatsächlich vorhanden und, wie es scheint, nicht auf ein enges Spectralgebiet beschränkt.

Aber auch die schwache Absorption, welche dem ersten Gliede der Angström'schen Formel entspricht, muß beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein. Nach Langley beruht dieselbe wahrscheinlich größtentheils auf den in der Atmosphäre schwebenden festen Theilchen, was bestätigt wird durch die fast genaue Uebereinstimmung dieser Absorption mit der von Angström bei trübem Meiden gefundenen.

Ein wichtiger Zweck bei Bestimmung der Veränderungen der Gesamtstrahlung der Sonne ist die Ermittlung der Sonnenconstanten, die man erhält, wenn  $d = 0$  gesetzt wird. Es ergibt sich dann  $i = A_1 + A_2 = 4$ , ein Werth, der freilich größer ist als andere Bestimmungen dieser Größe, die nach Pouillet 1.8, nach Biolle 2.5, nach Langley 3 beträgt. Indessen glaubt Angström, daß in Wahrheit die Strahlung außerhalb unserer Atmosphäre noch bedeutend größer ist, weil es wahrscheinlich Wärmestrahlen von bedeutender Stärke giebt, die schon in den obersten Schichten der Atmosphäre absorbiert werden, also nie zu uns gelangen und daher auch in obiger Formel nicht berücksichtigt sind.

Bezüglich der Absorption der Wärmestrahlen in der Atmosphäre sei auch der actinometrischen Beobachtungen gedacht, welche 1888/9 in Kiew angestellt worden sind und aus denen R. Savelief das Resultat ableitet, daß von der Wärme, welche von der Sonne zur Erde gestrahlt wird, im Jahresmittel 63.5 Procent von der Atmosphäre absorbiert werden, während nur 36.5 Proc. den Boden erreichen. Diese Zahlen sind ziemlich verschieden in verschiedenen Monaten: im October gelangen 41, im Februar nur 28 Proc. der Wärmestrahlen bis zum Boden.

Von großer Bedeutung für die Meteorologie sind auch die in der Hauptsache allerdings einem anderen Gebiete angehörigen Untersuchungen über

die Temperatur des Mondes, welche S. P. Langley drei Jahre lang auf der Allegheny-Sternwarte durchgeführt hat.<sup>1)</sup> Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1) Memoirs of the National Academy of Sciences. Vol. IV,

Im Mondspectrum sind zwei Wärmemaxima mit Wellenlängen von  $1.5 \mu$  und  $14 \mu$  vorhanden; letzteres ist mehr als zweimal so intensiv als das erstere. Zwischen ihnen liegt ein breites Absorptionsband, dessen größte Depression die Wellenlänge von  $7 \mu$  hat.

Das erste, schwächere Maximum rührt unzweifelhaft von der Sonnenstrahlung her; das zweite aber liegt in einer Gegend, die im Sonnenspectrum weit vom Maximum entfernt ist. Nun hat Langley früher gezeigt, wie aus der Lage des Maximums eines Wärmespectrums ein Schluß auf die Temperatur der Wärmequelle gemacht werden kann, und hieraus folgt, daß im vorliegenden Falle diese Wärmequelle ein Körper sein muß, dessen Temperatur nur wenig von Null verschieden, jedenfalls zwischen  $0^{\circ}$  und  $-20^{\circ}$  C gelegen ist. Dieser Körper ist natürlich der Mond, und es würde demnach der von den Sonnenstrahlen getroffenen Mondoberfläche eine sehr niedrige Temperatur zukommen, während derselben früher von John Herschel u. A. eine die Siedetemperatur des Wassers übersteigende Temperatur zugeschrieben worden ist.

Von Wichtigkeit ist aber, ehe man weitere Schlüsse zieht, den Einfluß der Atmosphäre näher zu untersuchen, um wo möglich ein Bild von der Wärmevertheilung im Mondspectrum vor dem Eintritt der Strahlen in die Atmosphäre zu erhalten. Langley ist nun der Ansicht, daß das Absorptionsband (kalte Band) zwischen  $5$  und  $10 \mu$  Wellenlänge im Spectrum des Mondes von der Wirkung der Atmosphäre herrührt. Für diese Ansicht führt er folgende drei Gründe an:

Unsere Atmosphäre ist gleichfalls eine Wärmequelle, und wenn man ihr Spectrum untersucht, so findet man an Stelle des kalten Bandes ein sehr intensives warmes Band. Nun absorbirt aber ein Körper vorzugsweise Strahlen von der Wellenlänge derjenigen, die er selbst aussendet; daher ist die Annahme Langley's wohl berechtigt.

Aber auch der directe experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist erbracht worden. Ein großer Würfel wurde mit Wasser von  $100^{\circ}$  gefüllt und das Spectrum der

von ihm ausgehenden Wärmestrahlen untersucht. In diesem giebt es, wenn keine absorbirende Schicht dazwischen liegt, bei  $7\ \mu$  Wellenlänge ein Wärme-Maximum; aber schon eine Luftschicht von 100 m zwischen Würfel und Bolometer erwies sich als ausreichend, das Maximum in ein Minimum, in ein kaltes Band umzukehren.

Endlich hat Langley auch Vergleiche zwischen dem Sonnenspectrum und dem Spectrum des elektrischen Lichtbogens angestellt, um das Verhältniß der Intensitäten in den einzelnen Regionen dieser beiden Spectren zu ermitteln, von denen das erstere eine Absorption durch die Atmosphäre erlitten, das zweite aber nicht. Dabei ergaben sich die Sonnenstrahlen im Orange noch zehnmal so intensiv als die elektrischen und im Infraroth, im Maximum der dunkeln Strahlen, noch viermal so intensiv, zwischen 5 und  $10\ \mu$  Wellenlänge aber waren die elektrischen Strahlen zweimal so kräftig als die Sonnenstrahlen. Auch dies deutet darauf hin, daß das kalte breite Band im Mondspectrum durch die Absorption der Atmosphäre entstanden ist.

Nachdem dies nachgewiesen war, konnte Langley mit Hilfe der bekannten Vertheilung der Wärme im Spectrum der Atmosphäre auch die Vertheilung derselben im Mondspectrum vor dem Eintritt in die Erdatmosphäre feststellen, soweit es sich dabei um die infolge der Eigenwärme der beleuchteten Mondscheibe ausgesandten Strahlen handelt. In der Curve, welche diese Vertheilung darstellt, verschwindet aber das große kalte Band zwischen 5 und  $10\ \mu$  Wellenlänge, ja in der Gegend, wo das Minimum dieses kalten Bandes lag, erscheint ein Wärmemaximum: die Curve steigt nämlich von  $5\ \mu$  Wellenlänge ziemlich steil empor und senkt sich jenseits  $8\ \mu$  ziemlich rasch bis zu  $14\ \mu$ . Einem Maximum bei  $8\ \mu$  Wellenlänge würde eine Temperatur der von der Sonne bestrahlten Mondfläche von  $+50^{\circ}\text{C}$  entsprechen. Da sich nun ohne Berücksichtigung der Atmosphäre eine Temperatur von  $0^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$  ergab, so haben wir uns die Temperatur der beleuchteten Mondfläche jedenfalls zwischen  $+50^{\circ}$  und  $-20^{\circ}$  zu denken.

Die Wärmemengen, um welche es sich bei diesen Messungen handelt, sind von so außerordentlicher Kleinheit, daß es Bewunderung erregt, wenn man erfährt, daß dieselben in ein Spectrum aus einander gelegt werden und daß in diesem das

Bolometer noch so bedeutende Intensitätsunterschiede erkennen läßt. Melloni konnte seinerzeit durch die concentrirten Mondstrahlen nur einen Ausschlag von 5 Scalentheilen seines Galvanometers erlangen, während Langley in diesem Falle einen Ausschlag von fast 1500 mm erhielt. Langley's Instrument giebt bei einer Wärmemenge von ein Zehnmilliontel-Calorie pro Secunde einen Ausschlag von mehr als 1 mm!

Die sehr beträchtlichen Kosten dieser umfangreichen Arbeiten Langley's sind von einem nunmehr gestorbenen Förderer der Wissenschaft, William Cham in Pittsburgh, getragen worden.

Auf die meteorologische Bedeutung der Staubtheilchen in der Luft ist schon bei Erwähnung von Angström's Untersuchungen über die Sonnenstrahlung hingewiesen worden. Eingehender hat sich mit diesem Gegenstand John Aitken beschäftigt, welcher in verschiedenen Gegenden Zählungen der Anzahl Staubtheilchen ausgeführt hat, die sich in einem Cubik-Centimeter Luft befinden.<sup>1)</sup>

Bei den ersten Beobachtungen wurden bei Hyères in Südfrankreich, wo 3 km vom Meere entfernt, auf dem Gipfel des 300 m hohen Finouillet angestellt. Die Zahl der Staubtheilchen schwankte zwischen 3550 und 25000; letztere Zahl wurde beobachtet, wenn der Wind direct von dem etwa 14 km entfernten Toulon herkam.

Auf dem Gipfel von La croix des gardes bei Cannes wechselt die Zahl von 1550, wenn der Wind von den Berggegenden kam, bis 150000, wenn er von der Stadt kam.

Bei Mentone schwankte die Zahl zwischen 1200 und 7200.

An drei verschiedenen Orten — La Plague, Cannes, Mentone — wurde die vom Mittelmeer kommende Luft untersucht. Die Zahl der Staubtheilchen war nie gering; die geringste war 1800 die höchste 10000 im Cubik-Centimeter.

In Bellagio und Baveno an den italienischen Seen wurden im allgemeinen 3000 bis 10000 gefunden. Im letzten Falle war ein leichter südlicher Wind aus den bevölkertsten Gegenden. Geringere Mengen wurden beim Eingange zum Simferopol-Baß und bei Locarno beobachtet, wenn der Wind von den Bergen kam.

1) Nature XLI, p. 394.



Als Nitten den Rigi-Kulm besuchte, betrug am ersten Tage, 21. Mai, die Anzahl der Staubtheilchen nur 120 im Cubit-Centimeter; der Berggipfel war in Wolken gehüllt. Am nächsten Tage wuchs die Zahl allmählich bis wenig über 2000, dann nahm sie ab und betrug am 25. früh 10 Uhr nur wenig über 500. Beim Abstieg wurde an demselben Tage in Signau die Zahl von ungefähr 600 und Nachmittags etwa eine englische Meile von Luzern entfernt die Zahl 650 gefunden.

Im Ganzen wurde die Luft in der Schweiz sehr staubarm gefunden, wohl eine Folge der ausgedehnten Gebirge.

Auf dem Eiffelthurm in Paris wurde am 26. Mai, an einem wolkenigen, stürmischen Tage mit südlichem Wind beobachtet, und zwar unmittelbar unter der Laterne für das elektrische Licht. In dieser Höhe änderte sich die Zahl der Staubtheilchen sehr rasch, ein Beweis dafür, daß die unreine Luft der Großstadt sehr ungleichmäßig mit der oberen Luft vermischt war und in großen Massen in dieselbe emporstieg. Die höchste zwischen 10 Uhr Vor- und 1 Uhr Nachmittags beobachtete Zahl war 104000, die niedrigste 226 im Cubit-Centimeter; letztere Zahl wurde während eines lokalen Regenschauers beobachtet.

An demselben Tage schwankte der Gehalt der Pariser Luft an Staubtheilchen im Garten der Meteorologischen Centralstation in der Rue de l'Université zwischen 160000 und 210000.

Von der Londoner Luft wurden nur wenige Proben genommen. In Battersea-Park wurde die Zahl der Staubtheilchen am 1. Juni bei frischem Südwest zwischen 116000 und 48000 schwankend gefunden. Im Allgemeinen legt Nitten den in Städten gefundenen Zahlen wenig Werth bei, es kommt dabei zuviel auf die nächste Umgebung an; kann man auch keine niedrige Zahl erlangen, so sind dagegen sehr hohe immer zu erhalten. Nitten hat seine Proben in Städten immer da genommen, wo er glaubte, daß die Luft am reinsten sei.

In Schottland wurde zwei bis drei Wochen lang an drei Stationen beobachtet: zu Ringairloch am Ufer des Loch Linnhe, zwei englische Meilen westlich von Alford in Aberdeenshire und sechs Meilen nordwestlich von Dumfries. An allen drei Stationen hatte man eine reine Landluft, die Anzahl der Staubtheilchen variierte zu Ringairloch zwischen 205 und 4000, bei Alford von 530 bis 5700 und bei Dumfries von 235 bis 11500.

Auf dem Gipfel des Ben Nevis wurden am 1. August um 1 Uhr Nachmittags 335 Staubtheilchen im Cubit-Centimeter und 2 Stunden später 473 gefunden. Auf dem Gipfel des Callievar in Aberdeenshire wuchs die Zahl am 9. September binnen 2 Stunden von 262 auf 475.

Ungefähr 200 Staubtheilchen in einem Cubit-Centimeter Luft ist, wenn man von wenigen Ausnahmen abieht <sup>1)</sup>, die geringste Zahl, welche beobachtet worden ist. Ob dies die niedrigste Zahl ist, die überhaupt möglich ist, wissen wir nicht. Ebenso ist uns nicht bekannt, wieviel von diesem Staube irdischen, wieviel kosmischen Ursprungs ist, herrührend von den Millionen Meteoriten, die alltäglich in unsere Atmosphäre gelangen. Selbst die höchsten Luftschichten enthalten Staubtheilchen, sowie sich auch in ihnen Wolken bilden.

Der Staubgehalt der Luft übt einen wesentlichen Einfluß auf ihre Durchsichtigkeit aus. Doch ist derselbe nicht allein bestimmend dafür, sondern ebenso groß ist der Einfluß des Wasserdampfgehalts. Im Allgemeinen ist allerdings eine staubreiche Luft wenig durchsichtig; aber selbst bei 5000 Staubtheilchen im Cubit-Centimeter kann die Durchsichtigkeit bedeutend sein, wenn die Trockenheit der Luft so groß ist, daß das feuchte Thermometer um 10° oder darüber herabgeht. Von zwei Tagen mit demselben Staubgehalt hatte der eine sehr klare, der andere sehr dicke Luft; am ersten aber sank das feuchte Thermometer um 13°, am andern nur um 2°. Uebrigens ist auch die Temperatur der Luft von Einfluß. Dieselbe Depression des feuchten Thermometers, welche mit einer gewissen Menge Staubtheilchen bei 60° (Fahrenheit = 15.6° C) eine dicke Luft giebt, giebt bei einer niedrigeren Temperatur eine klarere Luft. Es rührt dies wohl daher, daß bei höherer Temperatur auch der Dampfdruck größer wird, der den Staubtheilchen die Aufnahme von mehr Feuchtigkeit gestattet. Diese Bemerkungen beziehen sich auf sogenannte trockene Luft, welche eine Depression des feuchten Thermometers giebt.

Bekanntlich verdichten die Staubtheilchen in der Atmosphäre den Wasserdampf lange, ehe die Luft bis auf den Thau-

1) Am 29. Januar d. J. schwankte dieselbe zu Garelochhead zwischen etwas über 100 und 90.

punkt abgekühlt ist, und es ist wahrscheinlich, daß den Staubtheilchen immer etwas Feuchtigkeit anhaftet.

Mitten hat auch den Zusammenhang des Staubgehalts der Luft mit dem Barometerstand untersucht und insbesondere die Frage erörtert, ob cyclonische oder anticyclonische Gegenden größeren Staubgehalt haben. Es ergibt sich, daß der meiste Staub sich in anticyclonischen Regionen befindet, was durch den geringen Wind in solchen Regionen erklärt wird.

Eine wesentliche Rolle spielen die festen Theilchen in der Atmosphäre bei der Entstehung der berühmten Londoner Nebel. Doch kommen hier nicht die dem bloßen Auge unsichtbaren, kleinsten Theilchen, sondern die größeren Rauchttheilchen in Betracht, wie F. D. R. Rüssel näher erörtert hat.<sup>1)</sup> Bedingungen für die Bildung dieser Nebel sind Windstille, niedrigere Temperatur am Erdboden als in der Höhe von einigen hundert Fuß, große relative Feuchtigkeit, wolkenloser Himmel und freie Ausstrahlung in den Raum. Die künstliche Dunkelheit und eigenthümliche Färbung treten am stärksten ein zur Zeit, wenn eine große Menge Kohlen in den Häusern verbrannt wird. In der Regel kommt solcher Nebel nicht vor in den Stunden zwischen 10 Uhr abends und 5 Uhr morgens, auch nicht in größerem Maße an warmen Sommertagen. Die ersten Morgenstunden im Sommer sind die einzige Zeit, in der man einen klaren Blick über die ganze Stadt haben kann; diesen zunächst kommen schöne Sonntag-Nachmittagsstunden im Sommer, wo es keine Herdfeuer giebt. Zur größten Dichte entwickeln sich diese Nebel in den Stunden, welche auf die größten Kälte folgen und in denen zahlreiche Küchen- und andere Feuer brennen. So fallen die dicksten und dunkelsten Nebel oft auf die Stunden zwischen 8 und 10 Uhr vormittags. Bemerkenswerth ist die Thatsache, daß die dichtesten Nebel im Winter an Sonntagen eintreten, wenn die Fabriken feiern; zu Weihnacht war einmal den ganzen Tag über völlige Dunkelheit. Diese Thatsachen sprechen dafür, daß der lichtverschlingende Stoff von Küchen- und Zimmerfeuerungen her stammt.

Die Entstehung eines Londoner Nebels ist wahrscheinlich folgende: Um 6 Uhr morgens deckt gewöhnlicher weißer Nebel

1) Nature XXXIX, p. 34; Meteorolog. Ztschr. 1889, S. 33.

die Stadt. Bald darauf werden ungefähr eine Million Herdfeuer entzündet; die Luft füllt sich mit ungeheueren Rauchmassen, Verbrennungsgasen, welche Kohlentheilchen mit sich führen. Sobald diese Theilchen auf die Temperatur der Luft oder noch darunter erkaltet sind, setzen sich an ihnen die schon in der Luft vorhandenen Wassertügelchen an, auch condensirt sich wohl Wasserdampf auf ihnen. Eine dicke Schicht solcher Theilchen hält das Licht ab, und eine sehr geringe Menge fein vertheilter Kohle vermag das helle Sonnenlicht gänzlich zu dämpfen gleich der Rußschicht auf einem Glase. Der Rauch verhindert die schief einfallenden Sonnenstrahlen, den weißen Nebel am Boden zu erreichen und aufzulösen; der Nebel strahlt Wärme beständig gegen den Raum und auch gegen den Boden aus, wenn dieser kälter ist, ohne Ersatz durch die Sonnenstrahlung zu erhalten. Temperaturunterschiede von  $10^{\circ}$  F. ( $5.6^{\circ}$  C) zwischen Thermometern in 4 und 100 Fuß Höhe über dem Boden kommen gelegentlich vor, wobei das obere Thermometer bei Nebel immer die höhere Temperatur anzeigt. Kohle besitzt ein großes Strahlungsvermögen, erkaltet daher leicht durch Ausstrahlung in den Raum und verdichtet auf ihrer Oberfläche Wasserdampf aus der Luft, gleich dem bethauten Boden. Hieraus ergiebt sich die Wichtigkeit klaren Himmels und trockener Luft in der Höhe für die Entstehung der Nebel.

Man hat, wie es scheint mit Unrecht, angenommen, daß die Unterdrückung des Kohlenrauches in London die Stadt nicht von den dunkeln Nebeln befreien würde, weil außer den Rauchtheilchen noch eine Menge unsichtbarer Staubtheilchen in der dortigen Atmosphäre schweben. Nun fehlt es aber an jedem Beweise dafür, daß unsichtbare Staubtheilchen solche dicke, dunkle Nebel wie die Londoner zu erzeugen vermögen, und man weiß, daß Paris, so lange man dort mit Holz und Holzkohle heizte, von eigenthümlichen Nebeln frei war. Dasselbe ist der Fall mit den Holz oder Anthracit feuernden Städten der Vereinigten Staaten, sowie mit den Städten in Südwales, wo Anthracit das gewöhnliche Brennmaterial ist. Hörte London auf, Kohle zu feuern, und benutzte statt dessen Anthracit oder gasförmiges Brennmaterial, so würde die Stadt ebenso rauchfrei sein, wie die umliegende Landschaft.

Die Häufung verschiedener Umstände, welche die schlimmsten

und gefährlichsten Nebel bewirkt, kann in der Regel nicht viele Stunden lang ungestört anhalten. Im Winter ist die Stadt 1 bis 2° C wärmer als das Land, es entsteht daher ein aufsteigender Luftstrom, welcher in gewisser Höhe unter Mitführung einer schwarzen Wolke seitwärts abfließt. Die Folge ist eine Luftbewegung in den unteren Luftschichten. Ist aber die Luft am Boden bedeutend kälter als in einigen hundert Fuß Höhe und löst die Sonne den Nebel über der umliegenden Landschaft auf, so daß die Umgegend wärmer wird als die Stadt, so kann der Nebel den ganzen Tag anhalten. Die schönsten Wintertage sind daher für London die schlimmsten, wenn nicht in der Höhe bis zu etwa 1000 Fuß Wind weht oder eine für die Jahreszeit ungewöhnliche Trockenheit herrscht. Ist die Luft sehr trocken, so kommt dichter Nebel in London nicht vor, und ist sie sehr feucht, so daß der Nebel fällt, so hat London wenig Nebel. Die trockenen warmen Flächen der Häuser und die Erhebung der Temperatur über den Thaupunkt verhindert, daß feuchte Nebel in London auch nur annähernd die gleiche Dichte wie auf dem Lande erreichen.

Der Einfluß der Schneedecke auf Boden, Klima und Wetter ist bis vor Kurzem wenig beachtet worden. Allerdings hat Woeikoff schon 1871 in den „Verhandlungen der russischen geographischen Gesellschaft“ eine diesen Gegenstand behandelnde Arbeit veröffentlicht und später an dem Beispiele der Frühlinge von 1848 und 1867 gezeigt, daß in Rußland auf einen schneereichen Winter ein kalter, auf einen schneearmen aber ein warmer Frühling folgt; auch hat er, veranlaßt durch die außergewöhnliche Witterung des December 1877, die Einwirkungen auf die Wintertemperatur in den Kreis seiner Untersuchung gezogen. Ebenso haben auch Willmiller, Hann und Assmann sich mit der gleichen Frage beschäftigt. Von der großen Mehrzahl der meteorologischen Beobachtungsstationen aber ist dem Schnee nicht die gebührende Beachtung geschenkt worden. Nur das Observatorium Upsala hat seit anderhalb Jahrzehnten Beobachtungen über die Schneelage und ihre Beziehung zu anderen meteorologischen Verhältnissen gesammelt. Sodann ist seit 1886 von der Münchener meteorologischen Centralanstalt eine planmäßige Beobachtung des Schnees in einzelnen Districten angeordnet worden, und dieselben sind seitdem

über ganz Bayern ausgedehnt worden. Auch ist neuerdings in Rußland durch Woeikoff eine ähnliche Organisation zustande gekommen.

Woeikoff hat nun in einer im vorigen Jahre erschienenen Arbeit alle Erfahrungen, welche über die meteorologische Bedeutung des Schnees vorliegen, zusammengefaßt. <sup>1)</sup> Als wesentlichste Wirkung werden hier die folgenden hingestellt:

Der Schnee als schlechter Wärmeleiter schützt den Boden vor Abkühlung während der ganzen Zeit, während welcher die Temperatur der Luft und der Oberfläche des Schnees unter 0° ist.

Dieser Einfluß ist bei gleich tiefer Schneelage um so größer, je looer der Schnee liegt. Er ist erheblich kleiner bei mit Wasser durchtränktem und firnartigem Schnee. Derselbe wächst mit der Mächtigkeit der Schneedecke.

Bei Temperaturen über 0° ist der Einfluß entgegengesetzt, also dann abkühlend. Dieser abkühlende Einfluß dauert auch nach der Schneeschmelze fort, weil der Boden mit Wasser von 0° erfüllt ist, welches sich nur langsam erwärmt.

Im Ganzen mindert also der Schnee die Schwankungen der Temperatur des Bodens.

Die erwärmende Wirkung einer Schneelage ist jedoch größer als ihre abkühlende Wirkung, und zwar um so mehr, je länger die Schneebedeckung bei Temperaturen unter 0° dauert, so daß bei einer Schneebedeckung von 50 cm Tiefe und über 6 Monate Dauer wahrscheinlich schon in 1 m Tiefe die Temperatur des kältesten Monats nicht tiefer ist als die Jahrestemperatur an der Oberfläche des Festen und in der unteren Luftschicht.

Der auf dem Boden und Eis liegende Schnee mildert die Abkühlung des Festen und der Gewässer höherer Breiten sehr erheblich. Beständig gefrorenen Boden giebt es daher nur bei einer mittleren Jahrestemperatur der Luft, die bedeutend unter 0° liegt. Ohne Schnee würde sich im hohen Norden der gefrorene Boden bis auf einige Hundert Meter Tiefe erstrecken.

Die Temperatur an der Oberfläche des schneefreien Bodens

1) Bend's Geograph. Abhandlungen. Bd. III, Heft 3. Wien 1889. Ein sehr ausführliches Referat, dem wir im Obigen folgen, bringt die Meteorolog. Ztschr., Aug. 1889, S. [65].

ist höher als diejenige an der Oberfläche des Schnees. Eine Schneefläche reflectirt von den auf sie fallenden Sonnenstrahlen den sechsten, der nackte Erdboden nur den dreißigsten Theil; letzterer absorhirt also bedeutend mehr Wärme, die der darüber lagernden Luft zu gute kommt. Ferner ist über einer Schneedecke die Luft gewöhnlich frei von Staub und arm an Wasserdampf; es fehlen ihr also zwei Stoffe, welche vorzugsweise den Uebergang der Sonnenwärme an die Luft vermitteln. Endlich strahlt der Schnee Nachts mehr Wärme aus als der compacte Boden, er kühlt also auch die Luft stärker ab.

Da die Temperatur der unteren Luftschicht in einer sehr großen Abhängigkeit von der Temperatur der (flüssigen oder festen) Unterlage steht, so muß dieselbe unter sonst gleichen Verhältnissen über einer Schneelage tiefer sein, als wenn kein Schnee liegt. So erklärt sich die verhältnißmäßig geringe Erkaltung Ostrußlands im December 1877 und Januar 1878 und die starke Erkaltung Centralrußlands durch das Fehlen, beziehentlich Vorhandensein einer Schneedecke, während alle anderen die Temperatur beeinflussenden Factoren die gleichen waren. Ebenso hat Assmann gezeigt, daß der große Schneefall vom 19. bis 22. December 1886 in den davon betroffenen Gebieten Centraleuropas eine längere zusammenhängende Frostperiode erzeugte und den Eintritt des Thauwetters um mehrere Tage verzögerte. Noch deutlicher zeigen diesen Einfluß die seit 1874 in Upsala gemachten Beobachtungen: durchgängig sind in den verschiedenen Wintermonaten die Mitteltemperaturen der schneefreien Tage um 5 bis 6° höher als diejenigen der Tage mit schneebedecktem Boden.

Auf denselben Einfluß ist auch die in Armenien auftretende winterliche Kälteinsel zurückzuführen. Es bildet sich nämlich infolge der bedeutenden Meereshöhe in jedem Winter eine Schneedecke, welche die Temperatur um mehrere Grade tiefer herabdrückt, als man es nach den Beobachtungen in den umliegenden tiefer gelegenen, schneearmen oder schneefreien Gegenden erwarten sollte. Umgekehrt wird die im Vergleich zum benachbarten Süden, Südwesten und Westen hohe Wintertemperatur zu Krasnojarsk und Tschita in Sibirien auf die dortige große Schneearmuth zurückgeführt.

Die niedrigen Temperaturen, welche in Gegenden ohne

gewöhnliche Schneebedeckung vorkommen, wie in den Ebenen von Turan und auf den Plateaux von Hochasien, können durch folgende Ursachen erklärt werden:

Zunächst fällt auch dort zuweilen Schnee, und ihm folgt dann in der Regel strenge Kälte durch Ausstrahlung; sie ist sehr intensiv, weil die Bewölkung gering und die Luft diatherman ist.

Sodann sind namentlich in Hochasien die Winde stark, die Luft ist trocken; daher trocknet auch der Boden bis auf bedeutende Tiefe aus und wird ein schlechter Wärmeleiter. Seine Oberfläche, namentlich wenn sandig, kühlt sich dann rasch ab.

Endlich werden niedrige Temperaturen auch oft durch Winde aus schneebedeckten Gegenden gebracht, namentlich in die Ebenen von Turan aus Westsibirien.

Da die Abkühlung der Oberfläche des Schnees im Vergleich zum schneefreien Boden an klaren Tagen größer ist als an bedeckten, so müssen dieselben Verhältnisse auch für die untere Luftschicht gelten. Dies tritt auch sehr deutlich in den 14 jährigen Beobachtungen zu Upsala zu Tage.

Wenn Schnee auf dem Boden liegt, so ist in der Regel eine sogenannte Umkehrung der Temperatur vorhanden: die unterste Luftschicht ist kälter, als die etwas höhere, und zwar auch in der Mitte des Tages. Besonders tritt diese Umkehrung an klaren und windstillen Tagen ein. Auch die Umkehrung der Temperatur zwischen Thälern und benachbarten Höhen, d. h. die niedrigere Temperatur der ersteren, tritt am häufigsten ein bei Schneebedeckung.

Die rauhe Oberfläche des Schnees und die darüberliegende kalte Luft mindern die Windstärke. Die kältere Luft begünstigt nämlich die Bildung und das Beharren von Anticyklonen über einer Schneedecke.

Die oft so furchtbaren Schneestürme (Buran, Privilik, Purga) sind bei weitem nicht immer von einem so starken Winde begleitet, daß er Beschädigungen an Gebäuden, Bäumen &c. bewirken könnte; ihre schädliche Wirkung rührt vielmehr von dem Schneetreiben her, welches Menschen und Thiere ihrer Sinne beraubt.

Die relative Feuchtigkeit über einer Schneelage ist infolge der Verdunstung des Schnees größer als ohne dieselbe. Diese



Verdunstung wird indessen vermindert durch die niedrige Temperatur der Schneeoberfläche. Was den ersten Satz anlangt, so steht derselbe allerdings in Widerspruch mit den Beobachtungen von Forel, denen zufolge die relative Feuchtigkeit mit Annäherung an einen Gletscher abnimmt. Es überwiegt also die Condensation des Wasserdampfes der Luft an dem kalten Gletscherkörper die Verdunstung des Eises, und man darf wohl annehmen, daß eine Schneedecke sich ähnlich verhalten wird.

Einen großen Einfluß auf die Temperatur der Luft übt die Unfähigkeit des Schnees, seine Temperatur über  $0^{\circ}$  zu erhöhen. Daher sind Thauwetter im Winter über einer ausgebreiteten Schneelage von kurzer Dauer, die Temperatur steigt nur wenig über  $0^{\circ}$  und nur so lange der warme Wind weht. Beim Nachlassen des Windes und Aufklären des Himmels sinkt die Temperatur rasch wieder unter  $0^{\circ}$ . Im Frühjahr allerdings — und in niederen Breiten auch zur Winterszeit — kommen bei Windstille und hellem Sonnenschein Temperaturen über  $0^{\circ}$  vor, so lange noch Schnee liegt. Wenn kein Schnee liegt, so ist im hellen Sonnenschein die Oberfläche des Bodens bedeutend wärmer als die Luft. Die erwähnte Erscheinung ist indessen nur von kurzer Dauer und ohne großen Einfluß auf die mittlere Temperatur der Luft.

Der Schnee thaut nicht oder fast nicht unter dem Einflusse der direkten Sonnenstrahlen, so lange die Lufttemperatur unter  $0^{\circ}$  ist. Dagegen vermag ein in der Nähe des Schnees oder auf demselben befindlicher Körper selbst bei erheblicher Kälte aufthauen zu bewirken; so auf Dächern, oder wenn der Schnee mit etwas Kohlenstaub oder dergl. bestreut ist. Die Schneeschmelze im Großen fängt erst dann an, wenn eine Masse warmer Luft von schneefreiem Lande oder eisfreiem Meere die Luft über  $0^{\circ}$  erwärmt hat. So wird insbesondere die große Schneeschmelze im Frühling in Rußland und den Polargegenden zunächst durch warme Winde eingeleitet, welche, mit Frösten wechselnd, die Structur des Schnees der des Eises nähern und denselben dem Einflusse der Sonnenstrahlen zugänglicher machen. Auch der warme Regen, den diese Winde bringen, sowie der mitgeführte Staub, spielen eine Rolle.

Auf der nördlichen Halbkugel beobachten wir ein schrittweises Vorrücken der Schneeschmelze von Süd nach Nord und

von West nach Ost, weil die Meere im Osten der beiden Continente kalt sind.

Ohne Einfluß warmer Luft bleibt die Lufttemperatur unter  $0^{\circ}$  selbst an sonnigen Tagen des Mai und Juni in höheren Breiten bei nicht untergehender Sonne, z. B. auf Nowaja Semlja.

Auf der nördlichen Halbkugel sind bis in die höchsten Breiten im Sommer eisfreies Wasser und schneefreies Land einander so nahe, daß überall im Juni ein genügender Zufluß warmer Luft vorhanden ist, um die Schneeschmelze im Großen einzuleiten. Daher schmilzt auch der Schnee auf den Ebenen und an der Meeresküste während des Sommers, und die Temperatur eines oder zweier Monate ist über  $0^{\circ}$ . Daß dies nicht überall die Regel ist, zeigen die höheren Breiten der südlichen Erdhalbkugel, wo südlich vom 68. Grad auch im Hochsommer die Mitteltemperatur unter  $0^{\circ}$ , unterm 78. Grad sogar unter  $-4^{\circ}$  ist. Hier muß die warme Luft einen Weg von mehr als 1000 km über eine unter  $0^{\circ}$  abgekühlte Wasserfläche zurücklegen, kühlt sich daher erheblich ab und kann auf dem Südpolar-Continent keine Schneeschmelze hervorrufen.

Die Schneeschmelze hat einen sehr großen Einfluß auf die Flüsse, von ihr hängt das große und regelmäßige Hochwasser der Flüsse des europäischen Rußlands und Westsibiriens ab. Die Wasserhöhe der kleineren Flüsse und Bäche im Frühling hängt nicht allein von der Masse des auf dem Boden liegenden Schnees, sondern auch davon ab, ob der Boden auf eine größere Tiefe gefroren und daher für Wasser undurchdringlich ist, oder nicht. Im ersteren Falle erreicht das Wasser die Flüsse rasch; wenn aber auf nicht gefrorenem Boden tiefer Schnee gefallen ist, so dringt bei der Schneeschmelze viel Wasser in den Boden. Im Walde, besonders im Nadelwald, schmilzt der Schnee später als auf dem Felde. Deshalb haben manche kleine Flüsse zwei um etwa 14 Tage auseinander liegende Hochwasser.

Die Schneeschmelze verzögert im Frühjahr das Steigen der Temperatur um so mehr, je mehr Schnee zu schmelzen ist. Deshalb sind auf der Nordhalbkugel in continentalen Gegenden mit Schneedecke der April und Mai kälter als October und September. Auch folgt in Rußland insolge der Einwirkung

der Schneeschmelze ein kalter Frühling nicht auf einen kalten, sondern auf einen schneereichen Winter, ein warmer Frühling auf einen schneearmen Winter.

Die Lufttemperatur auf isolirten Bergen hängt weit weniger von der Oberfläche ab, als in Thälern und Ebenen, eine Schneelage ist daher dort von relativ geringem Einfluß.

Auf Berggipfeln kühlt eine Schneelage die Luft im Frühling und Sommer bedeutend ab, so daß häufig ein labiles Gleichgewicht der Luftschichten in verticaler Richtung erzeugt wird. Dieses labile Gleichgewicht, hervorgerufen durch den Gegensatz der Temperatur der schneebedeckten Berggipfel und der warmen Meeresküste ist die Ursache der besonderen Heftigkeit der Bora an den Ostküsten des Adriatischen und Schwarzen Meeres.

Der Schnee, welcher in den Gebirgen fällt, hat einen erheblichen Einfluß auf das nachfolgende Wetter der Thäler und Ebenen am Fuße der Gebirge, und zwar nicht nur auf die Temperatur, sondern auch auf den Luftdruck und Niederschlag. Blanford hat diesen Satz für das nördliche Indien bewiesen, und derselbe hat sich für die Vorherbestimmung des Wetters sehr wichtig erwiesen.

Der Einfluß einer Schneelage auf den Luftdruck, die Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit wächst, wenn die mit Schnee bedeckte Gegend ausgedehnt ist. Daher sind in der Mitte ausgedehnter schneebedeckter Gebiete häufigere Anticyklonen und eine niedrigere Temperatur zu erwarten als an deren Rändern.

Schwankungen des Klimas. — Daß in der geologischen Vergangenheit das Klima der Erde ein anderes gewesen als gegenwärtig, kann nicht bezweifelt werden. Es sprechen dafür nicht nur die Reste einer tropischen Vegetation aus den ältesten Zeiten der Erdgeschichte, wie aus der Kreideperiode, die wir in polaren Gegenden finden, sondern auch in der gemäßigten Zone und selbst in einigen Gebirgen der Tropen die Moränen diluvialer Gletscher. Sicher hat das Klima von der Kreidezeit bis zur Eiszeit und von da wieder bis herab zur Gegenwart große Veränderungen erfahren. Aber lassen sich solche auch in historischer Zeit nachweisen? Vielsach ist diese Frage bejaht worden. Einerseits hat man geologische Ursachen dafür angeführt: so hat Whitney 1882 einen allgemeinen Austrocknungsproceß für die ganze Erde behauptet und Theobald

Fischer hat auf das Vordringen der Wüsten im Mittelmeergebiet hingewiesen. Weit häufiger aber sollen die localen, durch menschliche Thätigkeit hervorgerufenen Aenderungen sein, so die Verminderung des Regensfalls durch Ausrodung der Wälder. Andererseits ist gerade von Seiten der Meteorologen vielfach die Unveränderlichkeit des Klimas in geschichtlicher Zeit behauptet worden.

Einen neuen Beitrag zur Entscheidung der Frage: „Inwie weit ist das heutige Klima constant?“ hat Prof. Ed. Brüdner in Bern in einem auf dem achten deutschen Geographentage in Berlin gehaltenen Vortrage geliefert.<sup>1)</sup> Es handelt sich aber bei den von Brüdner besprochenen Aenderungen des Klimas nicht um solche, die beständig nach einer und derselben Richtung verlaufen, sondern um säculare Auf- und Abschwankungen. Veranlaßt durch die geheimnißvollen Schwankungen der Alpengletscher haben zuerst Forel und Richter Schwankungen der meteorologischen Verhältnisse statistisch nachzuweisen versucht, und dann hat E. Lang (1885) für die gesammten Alpen den Wechsel langjähriger relativ kühler und feuchter Zeiträume und relativ warmer und trockener als Ursache der Gletscherschwankungen nachgewiesen.

Nun ist man vor einigen Jahren durch Brüdner's hydrographische Untersuchungen zur Kenntniß eigenthümlicher Schwankungen des Wasserstandes in der Ostsee, im Kaspiischen und Schwarzen Meere gelangt, deren Rhythmus, ebenso wie bei den von Swarowsky am Neusiedler See nachgewiesenen eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Rhythmus der Gletscherschwankungen zeigte. Ueberall wechselten Perioden mit durchschnittlich hohem Wasserstand und solche mit relativ niedrigem mit einander ab. Aus den Pegelbeobachtungen an der Wolga und den Niederschlagsbeobachtungen an verschiedenen meteorologischen Stationen des russischen Reiches ergab sich, daß die Ursache dieser Schwankungen am Kaspiischen Meere in einem Wechsel der Menge des durch die Flüsse zugeführten Wassers besteht und daß die gleichen Schwankungen des Regensfalles, die Lang für die Alpen nachgewiesen, auch in dem gewaltigen Einzugsbecken des Kaspiischen Meeres wiederkehren. Aber auch die eigenthümlichen lang dau-

---

1) „Gåa“, 1890, S. 90.

ernden Aenderungen des Meerespiegels in der Ostsee und im Schwarzen Meer sind zum Theil nur Folge der mit den Aenderungen des Regensalles wechselnden Wasserzufuhr durch die Flüsse. Diese Schwankungen des Regensalles spiegeln sich in den mittleren Wasserständen der Weichsel, Oder, Elbe, Weser, des Rheins, der Donau, selbst der Seine in den gleichen langen Zeiträumen ab. „Kurz in ganz Europa kehren diese säcularen Schwankungen der Witterung wieder, und die probeweise Zusammenstellung einiger meteorologischer und hydrographischer Daten lehrt, daß mehr oder minder alle Länder der Nordhemisphäre an ihnen Theil nehmen; ihre Allgemeinheit wie ihre Dauer geben uns das Recht, sie als Klimaschwankungen zu bezeichnen.“

Diese Ergebnisse, welche Brüdner der in Karlsruhe tagenden Deutschen Meteorologischen Gesellschaft vortrug, wurden im Herbst 1888 größtentheils bestätigt durch die Untersuchungen L. Sieger's über die Schwankungen zahlreicher Seen. Seitdem hat Brüdner reichhaltiges Material, nicht blos aus der Nordsondern auch aus der Südhemisphäre der Erde gesammelt, und aus den Beobachtungen von beiläufig 600 meteorologischen und hydrographischen Stationen, welche im Ganzen an 30000 Beobachtungsjahre umfassen, ist es ihm gelungen, ein deutliches Bild der Klimaschwankungen zu gewinnen, denen unser Erdball unterworfen ist. Als Hauptergebnis stellt sich heraus, „daß mehr oder minder alle Länder der Erde gleichzeitig eine regenreiche Periode und gleichzeitig eine Trockenperiode erleben. Im laufenden Jahrhundert gruppiren sich die Maxima des Regensalles um die Jahre 1815, 1850 und 1880, die Minima um die Jahre 1830 und 1860.“

Die Epochen der Maxima und Minima sind allerdings nicht überall absolut dieselben, es fällt aber doch nie die Epoche des Minimums in einer Gegend mit der des Maximums einer andern Gegend zusammen. „Es entspricht also nicht einem Zuviel des Regensfalls in einem Gebiet ein Zuwenig in einem anderen; eine Compensation findet auf den hier vertretenen Landmassen der Erde nicht statt.“

Ebenso ist die relative Intensität der Maxima und Minima nicht überall gleich: in Australien ist das Maximum um

1850 stärker ausgeprägt, als dasjenige der siebziger Jahre; bei einer Reihe von Gebieten sind beide Maxima gleich intensiv, während in der Mehrzahl der Fälle das Maximum um 1880 größer ist als dasjenige um 1850.

Auch giebt es einige Gebiete, welche direct als Ausnahmen von der Regel erscheinen; so Unteritalien und Sicilien, sowie Südspanien, das untere Indus- und Gangesthal, die östlichen Vereinigten Staaten. Doch sind diese Ausnahmegebiete nur unbedeutend gegenüber der Gesamtheit der Landmassen, die an der Schwankung theilnehmen.

Bemerkenswerth ist die Verschärfung der Schwankung beim Vordringen in das Innere der Continentalmassen. In Deutschland verhält sich die Regenmenge des trockensten Lustrums um 1860 zu der des regenreichsten um 1880 wie 1: 1.09, im östlichen europäischen Rußland wie 1: 1.24, in Westsibirien aber wie 1: 2.26, dagegen in Ostsibirien wieder wie 1: 1.36. Dies führt fast zu der Vermuthung, „als sei der geschilderte Rhythmus der Schwankungen des Regenfalles ein continentaler, und als könnte vielleicht die auf den Landflächen vergeblich gesuchte Compensation auf Theilen des Oceans stattfinden.

Ganz entsprechende rhythmische Schwankungen sind aber auch bei der Temperatur nachweisbar, und zwar sowohl durch Discussion der Register über die Dauer der winterlichen Eisbede auf den Flüssen, als auch aus den directen Temperaturbeobachtungen. Diese Temperaturschwankungen vollziehen sich in der Weise, daß die feuchten Perioden auch kühl, die trocknen auch warm sind. So treffen wir im laufenden Jahrhundert in Europa und in den Neuenglandstaaten um 1815 eine durchschnittlich kalte Periode, um 1825 eine warme, um 1840 wieder eine kühle, die sechziger Jahre sind wieder warm und daran schließt sich die kühle Periode am Ende der siebziger Jahre.

Brückner hat versucht, derartige Klimaschwankungen auch in früheren Jahrhunderten nachzuweisen. Zu diesem Zwecke boten sich theils meteorologische Beobachtungen, die freilich nicht tief ins vorige Jahrhundert zurückreichen, theils verschiedene Aufzeichnungen über hydrographische und pflanzenphänologische Erscheinungen dar. So besitzt man Aufzeichnungen über

die Schwankungen des Kaspiſchen Meeres bis zum Jahre 1685, ferner Beobachtungen über das Gefrieren und Aufgehen mehrerer ruſſiſcher Flüſſe bis gegen Anfang des vorigen Jahrhunderts. Vor allem aber ſind uns langjährige Register über den Beginn der Weinleſe in den Weingegenden Frankreichs, Südweſtdeutſchlands und der Schweiz erhalten, die zum Theil ſchon mit dem Jahre 1400 beginnen. Auf Grund dieſes Beobachtungsmaterials ſtellt ſich nun heraus,

daß um die Jahre 1880, 1851—55, 1816—20, 1766 bis 1770, 1741—45, 1696—1700 und 1671—75 kühle und feuchte,

dagegen um die Jahre 1861—65, 1820—30, 1786 bis 1790, 1756—60, 1726—30 und 1681—85 warme und trockene Perioden ſielen.

Allerdings ſind die Zeiträume von einem Maximum zum nächſten nicht gleichgroß: „Die Klimaschwankungen vollziehen ſich in keiner ſtrengen Periode von beſtimmter Länge, und wenn wir ihre Länge auf 36—37 Jahre angeben, ſo iſt das nur ein Mittelwerth.“ Die Endurſache dieſer Schwankungen iſt uns noch verborgen. Nur für den Regenfall vermögen wir, wenn auch nur im Bezug auf Europa, die nächſte Urſache anzugeben: es gehen nämlich hier die Schwankungen des Regenfalls genau Hand in Hand mit ſäcularen Schwankungen des Luftdruckes, die ſich auf dem Nordatlantiſchen Ocean und in Europa derart vollziehen, „daß in den regenreichen Perioden eine Abſchwächung aller Luftdruckdifferenzen eintritt, in den trockenen eine Verſtärkung derſelben. Da nun während des größten Theiles des Jahres ſowie im Jahresdurchschnitt der Gradient vom Continent zum Ocean gerichtet iſt, ſo muß eine Schwächung deſſelben nothwendig den Uebertritt feuchter oceanischer Luft vom Meer aufs Land und damit Regen auf dem Land erleichtern, eine Verſtärkung deſſelben erſchweren. Die Schwankungen des Luftdruckes aber ſind nichts anderes als eine Folge der Schwankungen der Temperatur. Eine Zunahme der letzteren bedingt eine Verſchärfung des thermiſchen Gegenſatzes zwiſchen Waſſer und Land in gemäßigten und hohen Breiten und daher auch eine Verſchärfung des Ueberdruckes auf dem Lande, die ihrerſeits eine Minderung des Regens zur Folge hat.“ In ähnlicher Weiſe ſind wahrſcheinlich auch die Schwankungen des Regenfalls auf die Temperatur zurückzuführen.

Schließlich macht Brückner noch auf die praktische Wichtigkeit der Klimaschwankungen aufmerksam. Manche Seen verschwinden in Trockenperioden, um in feuchten wieder aufzutreten; in Zeiten der Trockenheit, wie um 1830 und 1860 ermußten der Flußschiffahrt Hindernisse, und man hat vielfach, wie es scheint irrthümlich, die fortschreitende Entwaldung als Ursache des Sinkens der Flußwasserstände betrachtet; im Durchschnitt der Kälteperiode 1806 — 1820 blieb der Hafen von Petersburg jährlich um 3 wolle Wochen länger vom Eis geschlossen als in der warmen Periode 1820 — 1835; vom größten Einfluß aber sind die Klimaschwankungen auf die Landwirthschaft, besonders im Innern der Continente, so in Sibirien, wo in den sechziger Jahren im Gefolge der Dürre Hungersnoth auftrat, oder in Aegypten, wo von der größeren oder geringeren Höhe der Nilfluth die Ertragsfähigkeit weiter Ländereien abhängt. Geradezu verhängnißvoll aber dürften nach Brückner's Meinung die Klimaschwankungen für die Zukunft der trockenen Gebiete des inneren Nordamerika werden, die sich um den großen Salzsee herum gruppiren. Hier ist vom Anfang der sechziger bis zur Mitte der siebziger Jahre der große Salzsee um 3 m gestiegen; seine Zuflüsse haben sich mit Wasser gefüllt, das zur Berieselung neuangelegter Felder und Wiesen benutzt worden ist. In Nordamerika ist man nun vielfach der Ansicht, der stärkere Regenfall und infolge davon der größere Wasserreichtum der Flüsse sei eine Folge der Ausbreitung des Culturlandes; Brückner aber hält dafür, daß wir es hier lediglich mit einer Wirkung derselben Klimaschwankungen zu thun haben, die sich in Europa bis ins sechzehnte Jahrhundert zurück verfolgen lassen; und daß nunmehr wieder eine Abnahme des Wasserreichtums im Gebiet des Großen Salzsees eintreten wird, wie derselbe denn auch schon 1888 wieder auf den Stand vor 1864 herabgesunken war.

An diese Untersuchungen über die Veränderungen des Klimas in historischer Zeit schließen wir noch einige Angaben aus einem von Dr. M. Neumayr gehaltenen Vortrag über die Klimatischen Verhältnisse der Vorzeit<sup>1)</sup>, worin

1) Neumayr, die Klimatischen Verhältnisse der Vorzeit. Ein Vortrag. Sonderabdruck aus den Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien. Wien 1889.



derselbe die von ihm selbst und Nathorst <sup>1)</sup> erhaltenen Resultate entwickelt und insbesondere gegen die lange Zeit festgehaltene Vorstellung eines überall auf der ganzen Erde herrschend gewesenen gleichmäßigen tropischen Klimas ankämpft.

Unsere Vorstellungen von den klimatischen Verhältnissen der vorhistorischen Zeit befinden sich gegenwärtig in einem Uebergangszustande: die Grundlagen der früheren Ansichten sind erschüttert, die neuen Ansichten sind noch nicht ganz bestimmt und fest begründet, es werden noch Materialien zum Neubau gesammelt.

Besonders war es Oswald Heer, welcher darauf hinwies, daß sich im fernen Norden große Massen fossiler Hölzer und Kohlenflöze in der Carbon-Formation finden; daß rissbauende Korallen, wie sie gegenwärtig nur in tropischen Meeren leben, im Kohlenkalkstein und der Silurformation bis zu 80° nördlicher Breite angetroffen werden; daß viele Arten ohne merkliche Formverschiedenheit von der arktischen bis in die gemäßigte, ja in einigen Fällen sogar bis in die äquatoriale Zone verbreitet sind. Aus einer verhältnißmäßig geringen Zahl derartiger Thatsachen wurde nun der übereilte Schluß gezogen, daß unter dem Einfluß der inneren Erdwärme ein gleichmäßig warmes Klima vom Pol bis zum Aequator geherrscht und daß eine dichte, mit Wasserdampf und Kohlenäure geschwängerte Atmosphäre die Sonnenstrahlen von der Erde abgehalten und sicher verhindert habe, einen Einfluß auf sie zu üben. Die Existenz klimatischer Zonen und die Vertheilung der Flora und Fauna nach solchen wurde demgemäß in Abrede gestellt. Erst mit Beginn der Tertiärzeit sollte eine polare Abkühlung eingetreten sein, die dann im Verlauf der Zeit weiter fortschritt, bis sich als Ergebnis eines langdauernden Entwicklungsprocesses die gegenwärtige Wärmevertheilung einstellte.

Diese Vorstellung wird jetzt mehr und mehr verlassen. Man kann allerdings das Klima einer Periode nach dem Charakter ihrer Pflanzen- und Thierwelt beurtheilen unter der Voraussetzung, daß diese verschiedenen Organismen unter nahezu denselben Bedingungen gelebt haben müssen, wie jetzt ihre nächsten

1) Nathorst, geologische Altersbestimmungen pflanzenführender Ablagerungen. Schlüsse auf die klimatischen Verhältnisse der Floren. Paläontolog. Abh. Bd. IV, Nr. 3. 1888.

Verwandten. Wenn wir beispielsweise in einer verhältnißmäßig neuen Ablagerung Reste der arktischen Weide, der Zwergbirke der weißen Dryas zusammen mit solchen Säugethieren wie Lemming, Moschusochs, Vielfraß, Polarsuchs und gewissen, gegenwärtig in den höheren Alpen Laplands lebenden Schneden antreffen, so können wir gewiß annehmen, daß dort ehemals ein strenges Klima geherrscht hat. Ein Beispiel entgegengesetzter Art bietet uns das spätere Tertiär, welches einer bedeutend älteren, aber immer noch nicht sehr entfernten Periode angehört. Hier finden wir in der Gegend von Wien eine Flora von Pflanzen mit immergrünen lederartigen Blättern, wie sie jetzt in den wärmeren Theilen des Mittelmeer-Gebietes wachsen, und wir sind daher zu dem Schlusse berechtigt, daß seinerzeit hier ein wärmeres Klima geherrscht hat.

So berechtigt aber solche Schlüsse in manchen Fällen sein mögen, so führt doch die allgemeine Anwendung dieser Schlußweise leicht zu trügerischen Ergebnissen. Zunächst darf man nicht außer Acht lassen, daß auch noch heutigen Tages nahe verwandte Arten unter sehr verschiedenen Bedingungen leben. So gehören die Antilopen charakteristisch den warmen Regionen an; und doch lebt eine Antilope, die Gämse, im strengen Klima der Hochgebirge der gemäßigten Zone. Der Polarsuchs lebt jenseits der Polargrenze des Baumbwuchses, der nahe verwandte Fennec in der glühenden Wüste Afrikas. Während Elephant und Rhinoceros gegenwärtig heißen Gegenden angehören, kamen Arten beider Thiergattungen in Europa und Nordasien häufig in dem kalten pleistocänen Klima vor. Auch bei den Meeresbewohnern kommt es vielfach vor, daß eine Gattung vorherrschend in einem bestimmten Klima auftritt, aber doch individuelle Repräsentanten hat, die unter ganz verschiedenen Bedingungen leben. So gehören beispielsweise Molusken der Gattungen *Voluta* und *Terebra* zu den charakteristischen Bewohnern warmer Meere, aber jede ist auch in den eisigen Gewässern der Magelhaensstraße vertreten. Auch bei den Landpflanzen kommt es vor, daß Arten, die aus der gemäßigten Zone absichtlich oder zufällig in die heiße verpflanzt worden sind, sich dort in unerwarteter Weise verbreitet und selbst die einheimische Flora verdrängt haben, wie es bei den meisten europäischen Unkräutern der Fall ist.

Im Allgemeinen ist man, wie bereits erwähnt, zu der

Annahme geneigt, daß mit Ausnahme der pleistocänen (diluvialen) Fauna und Flora, die Thier- und Pflanzenreste der Vorzeit auf ein wärmeres Klima als das gegenwärtige deuten, und diese Ansicht erscheint nicht ungerechtfertigt, wenn man an die ehemalige weite Verbreitung der riffbauenden Korallen denkt, deren heutige Vertreter auf die wärmeren Meere beschränkt sind. In vielen Fällen hat aber eine unkritische Anwendung dieser Schlußweise weniger sichere Resultate ergeben. So hat man auch auf eine hohe Temperatur geschlossen aus der Häufigkeit des Vorkommens und gelegentlich auch der außerordentlichen Größe der Cephalopoden mit gekammertem Gehäuse, weil der einzig noch lebende Vertreter dieser Gruppe, der Papier-Nautilus, in warmen Meeren lebt. Sicher haben aber die vielen Tausende von ausgestorbenen Arten unter sehr verschiedenen Verhältnissen gelebt und betreffs der Größe ist daran zu erinnern, daß der größte heut noch lebende Kopffüßler, der Tintenfisch, am häufigsten im nördlichen Theile der gemäßigten Zone vorkommt.

Sieht man aber ab von solchen Uebereilungen, so bleiben immerhin noch eine beträchtliche Anzahl von fossilen Formen übrig, die ganz charakteristisch für wärmere Zonen sind. Es giebt indessen, wenn gleich weniger häufig, auch Fälle entgegengesetzter Art. So ist in allen älteren Formationen die Bryozoen-Gruppe der Cyclostomata außerordentlich verbreitet, welche jetzt besonders häufig in circumpolaren Meeren vorkommt. Die Moluskgattung *Astarte*, die in mesozoischen Schichten so häufig vorkommt, ist heute auf kalte Meere beschränkt, und dort findet man auch die letzte Vertreterin der einst weit verbreiteten Gattung *Cyprina*. Die im Silur gewöhnliche, im Jura- und Kreideseystem besonders häufige Brachiopoden-Gattung *Rhynchonella* kommt jetzt nur in höheren Breiten vor, und die Haifisch-Gattung *Selache*, die jetzt auf die grönländischen Meere beschränkt ist, kommt in Ablagerungen des Kreideseystems im weit südlicheren Breiten vor.

Solche Beispiele zeigen uns aber, daß animalische und pflanzliche Typen keineswegs so unveränderlich sind hinsichtlich der äußeren Bedingungen ihrer Existenz und namentlich hinsichtlich der Temperaturverhältnisse, daß sie vielmehr wohl im Stande sind, veränderten Verhältnissen sich anzupassen. Insbe-

sondere erinnert Neumayr an die große Lebenskraft, Anpassungsfähigkeit und Zähigkeit der Organismen der gemäßigten, namentlich der nördlichgemäßigten Zone. Sowie der Europäer einen erfolgreichen Kampf mit den Kindern aller andern Zonen kämpft, so thun dies auch die in Europa, besonders in dessen mittlerem und nördlichem Theil einheimischen Thier- und Pflanzenarten. Wenn wir nun sehen, wie gegenwärtig durch den Einfluß der Menschen die verschiedenartigsten Formen in andere Klimate verpflanzt werden, so dürfen wir wohl auch annehmen, daß ehemals ähnliche Prozesse in noch größerem Maßstabe, aber viel langsamer im Laufe von Millionen von Jahren vor sich gegangen sind. Von den Organismen der nördlich gemäßigten Zone wandert eine Gruppe weiter südwärts, akklimatisirt sich dort, und verbreitet sich weiter, bis sich ein natürliches Hinderniß der weiteren Verbreitung entgegenstellt. So haben dann die neuen südlichen Formen Aehnlichkeit mit den weiter nördlich lebenden älteren, ohne daß Aenderungen des Klimas stattgefunden haben. Man ist um so mehr in Gefahr einen Irrthum zu begehen bei einem solchen Schluß auf klimatische Veränderungen, je älter die Schichten sind, deren organische Reste man mit verwandten Organismen der Jetztzeit vergleicht; denn die Wahrscheinlichkeit einer Veränderung der Organismen ist ja um so größer, je länger der verfügbare Zeitraum ist. Während wir mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die klimatischen Verhältnisse der Pleistocän- und Tertiärzeit schließen können, werden solche Schlüsse schon recht zweifelhaft für die mesozoischen und ganz unzuverlässig für die paläozoischen Perioden. Die Hauptfrage, ob seit den Zeiten der ältesten Ablagerungen bis zur Jetztzeit das Klima beständig kälter geworden ist oder nicht, läßt sich nach Neumayr's Urtheil noch nicht entscheiden.

Wollte man aus dem Auftreten riffbauender Korallen in den paläozoischen Schichten im hohen Norden auf einen solchen Rückgang der Temperatur schließen, so erinnert Neumayr zunächst an die große Verschiedenheit der paläozoischen und der jetzt lebenden Korallen; ferner daran, daß wir im hohen Norden keine Korallen in der permischen und Triasformation kennen; endlich wissen wir nicht, ob die Erdoberfläche immer dieselbe Lage gegen den Körper unseres Planeten gehabt hat, wie heute.

Auch der Schluß von der weiten Verbreitung gewisser Or-

ganismen auf ein gleichmäßiges Klima in den verschiedensten Gegenden der Erde ist ziemlich unsicher. Noch vor einigen Jahrzehnten mochte man glauben, daß viele ausgestorbene Organismen eine weitere Verbreitung gehabt, als ihre Verwandten in der Jetztzeit; wir kannten damals von Meeresbewohnern nur diejenigen leichtere Gewässer und der Küstenregion. Seitdem uns aber die Tiefseeforschungen der Neuzeit gezeigt haben, daß in der Tiefe des Oceans in allen Zonen wesentlich die gleichen Formen auftreten, ist jene Annahme nicht mehr statthaft.

Neumayr glaubt nicht daran, daß in der Steinkohlenperiode eine gleichmäßig heiße Temperatur auf der Erde geherrscht hat, vielmehr muß es auch in der Carbonzeit geographisch gesonderte Florengebiete mit zonaler Anordnung gegeben haben. Die größeren Steinkohlenflöze sind auf eine Zone von wechselnder Breite beschränkt, deren Südgrenze zwischen  $30^{\circ}$  und  $45^{\circ}$  und deren nördliche zwischen  $50^{\circ}$  und  $60^{\circ}$  nördlicher Breite liegt. Allerdings fehlen Ablagerungen gleichalteriger Kohle nicht gänzlich außerhalb dieser Zone, aber sie sind selten, und die charakteristischen Pflanzenreste der Steinkohlenformation verschwinden in ihnen mehr und mehr, je weiter wir nach Süden gehen. Zwischen den Wendekreisen fehlt die typische Flora der Steinkohle gänzlich, ihr erstes Wiederauftreten findet in der südlichen gemäßigten Zone in den Kohlenfeldern Südbrasilien's statt. In Indien, Australien und Südafrika treten gleichalterige Kohlenflöze auf, denen die für unsere productive Steinkohlenformation charakteristischen Formen der Sigillarien, Lepidodendren und Calamiten gänzlich fehlen, deren Flora größtentheils aus Farnen und eigentlichen Equisetaceen mit wenigen Coniferen und Cycadeen besteht und besonders durch die Farngattung *Glossopteris* charakterisirt ist. Diese *Glossopteris*-Flora ist von unserer Carbon-Flora ganz verschieden, aber nahe verwandt der europäischen Flora einer viel jüngeren Zeit, der Triasperiode. Diese Thatfachen sprechen entschieden gegen ein gleichmäßiges, vom Aequator bis zum Pol herrschendes heißes Klima in der Steinkohlenperiode. Wir haben zwei geographisch bestimmte Florengebiete und wir haben weit verbreitete Ablagerungen, bei deren Bildung das Eis eine wichtige Rolle gespielt haben muß, ohne daß wir aber mehr sagen können, als daß die Verschiedenheit der Floren wahrscheinlich auf Ver-

schiedenheiten des Klimas zurückzuführen ist und daß die Temperatur örtlich so niedrig gewesen sein muß, daß große Eismassen entstehen konnten.

Mit Uebergehung der auf die Carbonformation folgenden Formationen wendet sich Neumayr nunmehr zum Tertiär. Nach Heer begann während der Tertiärzeit eine Abkühlung des Klimas, welche vom Pol aus immer weiter gegen den Aequator vorrückte. Auf dem Boden von Mitteleuropa wurde die tropische Pflanzenwelt, die während der ältesten tertiären Perioden, der eocänen und oligocänen, hier wucherte, ersetzt durch die miocäne subtropische Flora, die endlich in der jungen tertiären Periode, der pliocänen, in eine boreale überging. Indessen scheint der Uebergang doch nicht ganz so einfach erfolgt zu sein, wie Heer annahm. So trifft man im untern Eocän von Sezanne in der Champagne und von Gelinde Pflanzen, die für den südlichen Theil der gemäßigten oder für die subtropische Zone charakteristisch sind: immergrüne Eichen-, Lorbeer-, Zimmt- und Campherbäume, Myrtaceen, Araliaceen, Feigen &c; Palmen und Cycadeen, die charakteristischen Formen des tropischen Klimas fehlen. Eigentlich tropische Pflanzen treten erst im mittleren und oberen Eocän auf. Es herrschte also damals in Mitteleuropa ein Maximum der Wärme; im Oligocän und untern Miocän gesellen sich zu den tropischen Pflanzen auch solche der gemäßigten Zone und im obern Miocän hatte die Flora von Centraleuropa den Charakter wie gegenwärtig in dem südlichen Theile der gemäßigten Zone, namentlich traten viele der nordamerikanischen Flora verwandte Formen auf. Noch weiter ist die Veränderung vorgeschritten im Pliocän, wo in der Gegend von Wien eine Pflanzenwelt auftritt, die fast an die heutige erinnert, nur wenig gemischt mit Formen wärmerer Regionen.

Durch die verschiedenen Nordpolerpeditionen, namentlich aber durch Nordenskiöld, ist eine Reihe von Fundstätten tertiärer Pflanzen in der Nähe des Poles bekannt geworden, deren nördlichste auf Grinnellland fast unter 82° Breite liegt. Aus diesen Pflanzenresten geht nun hervor, daß das Klima in Grönland, Spitzbergen und Grinnellland seit der Tertiärzeit fast um 30° kälter geworden ist. Die tertiäre Flora von Grinnellland, dessen mittlere Jahrestemperatur gegenwärtig — 20° C ist, besteht hauptsächlich aus Nadelhölzern, darunter die

gewöhnliche Fichte, zwei Föhrenarten und die amerikanische Sumpfschypresse (*Taxodium distichum*); dazu Ulmen, Eichen, Pappeln, Haselnuß und wenige andere Arten, im Ganzen einer mittleren Jahrestemperatur von  $+8^{\circ}$  entsprechend.

Während wir aber in Grönland, Epibergen, Grinnell-land die Zeugen eines ehemaligen warmen Klimas so nahe dem Pole finden, ist in dem entgegengesetzten Quadranten gerade das Gegentheil der Fall: die tertiären Pflanzen in Alaska haben in  $60^{\circ}$  Breite kaum den südlichen Charakter wie auf Epibergen in  $78^{\circ}$ . Ebenso deutete die Flora der tertiären Formationen in den Vereinigten Staaten auf kein wesentlich wärmeres Klima, und die wahrscheinlich mioocänen und pliocänen Bildungen Japans lassen sogar nach Nathorst auf ein kälteres als das gegenwärtig dort herrschende Klima schließen. Diese Thatfachen haben Nathorst und Renz zu der Ansicht geführt, daß die Lage der Erdoberfläche in der Tertiärzeit eine andere gewesen sei als gegenwärtig, und daß der tertiäre Nordpol um  $10^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  von seiner gegenwärtigen Lage gegen das nordöstliche Asien verschoben gewesen sei. Dem entsprechen auch gewisse Verhältnisse auf der südlichen Hemisphäre. So enthalten die warmen Tertiärlagerungen an verschiedenen Punkten der chilenischen Küste keine einzige Species, die auf ein wärmeres Klima als das heutige hinweist.

Aber durch die Annahme, daß der Nordpol erst am Ende der Tertiärzeit seine gegenwärtige Lage annahm, werden nur die stärksten Contraste abgeschwächt, keineswegs alle Unregelmäßigkeiten erklärt. Welche Lage wir auch dem Pole anweisen mögen, jedenfalls liegen die Fundstätten tertiärer Waldbäume dem Pol näher als heute die Nordgrenze des Baumwuchses. Wir müssen daher annehmen, daß das Klima der Tertiärzeit im Allgemeinen etwas wärmer war als das jetzige, aber nicht in so hohem Maße, als in den durch die Verschiebung der Pole besonders begünstigten Ländern Grinnellland, Grönland, Epibergen.

Auf die Tertiärzeit folgt dann die Pleistocänzeit, an deren Ende der Uebergang zu den jetzigen Verhältnissen erfolgte. Anfangs scheint ein wärmeres Klima geherrscht zu haben. Dann aber entwickelten sich die ungeheuren Eismassen, die, von Scandinavien, Finnland und den Baltischen Provinzen Rußlands aus-

gehend, den größten Theil Europas bedeckten und bis nach England und Holland, an den Fuß der mitteldeutschen Gebirge, zu den Karpathen, in Rußland bis Kiew, Woronesch und Nischni-Rougorod vordrangen. England, Schottland und Irland waren fast ganz vergletschert, fast die ganze Alpenkette war unter Eis begraben, ein breiter Eisgürtel lag vor ihrer nördlichen Basis, selbst kleine Hügelketten in Centraleuropa und einige der größeren Höhenzüge Südeuropas entwickelten selbstständige Gletscher. In noch größerem Maßstabe tritt uns dieselbe Erscheinung in Nordamerika entgegen, und in Nordasien waren damals die größeren Berge vergletschert. Auch weiter südlich, im Himalaja und Karakorum befanden sich ungeheure Gletscher und ebenso in der Nähe des Aequators in der Sierra di Santa Martha im nördlichen Theile von Südamerika. Auch in der südlichen Hemisphäre treffen wir in demselben Erdtheile weit verbreitete Gletscherspuren.

Die Versuche, welche gemacht worden sind, das gleichzeitige Auftreten so ungeheurer Eismassen ohne Zuhilfenahme einer Temperaturerniedrigung zu erklären, sind wenig überzeugend; doch braucht die Temperaturerniedrigung nicht bedeutend zu sein, 6° sind für genügend erachtet worden. Sie zu erklären hält Neumayr bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse für unmöglich.

Besonders bemerkenswerth ist aber noch der Umstand, daß die glacialen Ablagerungen durch eine Zwischenschicht getrennt sind, die keinerlei Spuren einer Wirkung des Eises erkennen läßt. So findet man in der zu dieser Formation gehörigen Schieferthohle von Uznach und Dürnten in der Schweiz die Reste bloß von solchen Pflanzen, wie noch in der Gegend wachsen mit Ausnahme der Bergfichte, die jetzt höher auf den Alpen wächst. Diese eine bedeutende Mächtigkeit erreichenden interglacialen Ablagerungen zeigen uns, daß die Eiszeit unterbrochen wurde durch eine Periode, die wohl Tausende von Jahren gedauert haben mag, während welcher wieder eine höhere Temperatur herrschte, welche die Eismassen zum Schmelzen brachte. Diese Periode ist für uns von besonderem Interesse, weil aus ihr die ersten sicheren Spuren von dem Auftreten der Menschen in Europa stammen. Auch in anderen Gegenden der Alpen, in der norddeutschen Ebene, in Scandinavien, England und ver-



schiedenen Gegenden von Nordamerika finden wir die Eiszeit durch einen Zeitraum von höherer Temperatur unterbrochen.

Aus alledem geht hervor, daß die Veränderungen des Klimas in vorhistorischer Zeit nicht beständig in derselben Richtung verlaufen sind, vielmehr vielfachen Schwankungen und Unregelmäßigkeiten unterworfen waren. Vielleicht sind neben terrestrischen Einflüssen, wie die Verschiebung der Pole, auch kosmische Wirkungen dabei thätig gewesen.

---

### III.

## Chemie und chemische Technologie.

### Chemische Probleme der Gegenwart.

Ueber dieses hochwichtige und interessante Thema hat Victor Meyer auf der deutschen Naturforscherversammlung zu Heidelberg am 18. Sept. 1889 einen Vortrag gehalten, der berechtigtes Aufsehen erregt und in jeder Beziehung so viel des Bedeutsamen gebracht hat, daß auch an dieser Stelle die wichtigsten Ausführungen des geistvollen Redners in gedrängter Kürze wiedergegeben werden sollen.<sup>1)</sup>

Kant nannte die Chemie eine Wissenschaft, aber nicht Wissenschaft im höchsten Sinne, im Sinne des zur mathematischen Mechanik gebiehenen Naturerkennens. Die chemischen Vorgänge vermögen wir noch nicht in der Denkweise und Sprache der mathematischen Physik darzustellen; auch ist noch kaum die Zeit gekommen, welche die Chemie diesem ihrem höchsten Ziele nahe bringen wird. Der Chemiker, der im Tagesgetriebe seiner Wissenschaft steht, sieht klar und deutlich die ungeheure Fülle dessen, was noch zu bewältigen bleibt, ehe jenes Ziel fest in's Auge gefaßt werden kann, und er sieht es, ohne deswegen zu klagen, denn noch ist seine Wissenschaft so jung, daß sie selbst den Weg nicht angeben kann, der es ermöglichen wird, den mathematischen Ausdruck für chemische Vorgänge zu finden. Da gilt es denn, sich jenes „chemische Gefühl“ zu erwerben, welches ein Vorausahnen von Erscheinungen gestattet, deren Ein-

1) Deutsche Rundschau, Nov. 1889, S. 234. — Darnach Chemical News 61. 1890 p. 21. 29. 41. — Referat über den Vortrag Chemiker Btg. 13. 1889. S. 1257. — Auch als selbständige Schrift (Heidelberg, Winter 1890) erschienen.

treten noch durch kein in Worte gefaßtes Gesetz wahrscheinlich oder sicher gemacht ist. Und in diesem Arbeiten einerseits mit den Waffen der reinen Wissenschaft, andererseits mit Phantasie und Intuition liegt für den Forscher ein so hoher Reiz, daß er Befriedigung findet, obschon er sich den höchsten Zielen noch fern weiß.

Zwei Fragen müssen zuerst erledigt sein, ehe an eine mathematisch-physikalische Behandlung der chemischen Vorgänge gedacht werden kann. Die eine lautet: „Was ist chemische Affinität? und die andere: „Was ist eine Valenz?“

Wir stehen zur Zeit mitten in den Vorarbeiten zur Beantwortung beider Fragen, aber noch steht das neue Zeitalter der Chemie, in welchem auf Grund befriedigender Erkenntnis über chemische Verwandtschaft und Werthigkeit der Elemente rüstig zur mathematischen Erklärung chemischer Vorgänge vorgeschritten werden kann, noch steht es durchaus nicht nahe bevor. Und doch ist schon recht vieles geleistet und sicheres Besitzthum der Chemie geworden. Da ist zunächst der Entwicklung der Structurlehre zu gedenken. Sie wurde eingeleitet durch die Arbeiten A. W. v. Hofmann's über die organischen Stickstoffbasen, durch die der grundlegende Begriff der Substitution in's Bewußtsein der Chemiker überging; sie wurde geführt und zur Höhe gebracht durch A. Kekulé, welcher die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, sowie die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich miteinander zu verknüpfen, zuerst lehrte und damit die feste Grundlage legte, auf welcher das Lehrgebäude der heutigen organischen Chemie sich erhebt. Das Errungene erscheint trotz seiner Größe doch überraschend einfach. Der Kohlenstoff ist mit vier, das Sauerstoffatom mit zwei, das Atom Wasserstoff mit einem Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaft ausgerüstet. In der gegenseitigen Sättigung dieser Verwandtschaftseinheiten oder Valenzen liegt die Ursache des Zusammenhangs der Atome innerhalb des Moleküls. Die Zahl der Valenzen entscheidet über die Möglichkeit der Existenz einer Verbindung; jede Valenz muß innerhalb des Moleküls durch die Valenz eines andren Atoms gesättigt werden.

Noch ist die Structurchemie für die Forschungsmethode namentlich der organischen Chemie von durchschlagender Bedeutung; aber sie ist bereits durch die Chemie im Raume oder, wie

man heute gewöhnlich sagt, durch die Stereochemie weiter gebildet und vertieft worden. Unabhängig von einander haben Le Bel und van 't Hoff den Grund dieses neuen chemischen Gebäudes gelegt; durch die Beobachtung der organischen Substanzen, welche den polarisirten Lichtstrahl ablenken, gelangten sie zu bestimmten Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Atome im Molekül. Das Kohlenstoffatom erstreckt seine vier Valenzen in symmetrischer Weise nach bestimmten Richtungen. So erscheint z. B. das stereochemische Bild des Methanmoleküls  $\text{CH}_4$  als Tetraeder, in dessen äußerlichem Mittelpunkt des Kohlenstoffatoms liegt, während die Wasserstoffatome sich in den vier Ecken befinden. Durch derartige Auffassung organischer Verbindungen war es möglich, zahlreiche bisher unverständene Isomerien zu erklären. Die Ursache der optischen Aktivität einer Kohlenstoffverbindung wurde in dem Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms gefunden, d. h. eines solchen, welches mit vier verschiedenen Gruppen in Verbindung steht. Selbst über die räumliche Anordnung der Atome in complicirteren Molekülen gewann man eine Vorstellung, so z. B. erkannte man, daß in einer Verbindung, welche drei einfach verbundene Kohlenstoffatome enthält, diese Kohlenstoffatome in den Ecken eines Dreiecks liegen müssen, dessen Eckenel einen Winkel bilden dem gleich, in welchem die Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms einander schneiden (letzteres als Mittelpunkt des Tetraeders gedacht). Schon früher hatte Kekulé auf die Neigung des Kohlenstoffs hingewiesen, Ringe von 6 Atomen zu bilden (z. B. im sogenannten Benzolring). A. v. Baeyer's Entdeckungen und Fittig's Arbeiten über die Raktone lehrten, daß solche Ringe auch von einer geringeren Anzahl Kohlenstoffatomen gebildet werden, jedoch leicht nur von sechs oder fünf. Dies liegt nach Baeyer in den räumlichen Verhältnissen: die Winkel, welche die Seiten eines regulären Sechsecks oder Fünfecks mit einander bilden, sind fast denen gleich, unter welchen sich die Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms schneiden, so daß sich 5—6 Atome Kohlenstoff leicht zum Ringe gruppieren, während bei Ringbildung aus weniger Kohlenstoffatomen die Affinitätsrichtungen stark abgelenkt werden müssen. Van 't Hoff war weiter zu der Ansicht gelangt, daß zwei einfach verbundene Kohlenstoffatome frei um eine Ase rotiren, welche mit der Rich-

tung der verbindenden Balenz zusammen fällt; diese Rotation wird aber aufgehoben, sobald Doppelbindung eintritt. Es erklärt sich das leicht, wenn man sich das Kohlenstoffatom in der Mitte des Tetraëders gelegen denkt: stoßen zwei solche Tetraëder mit je einer Spitze zusammen, so behalten ihre Mittelpunkte Drehungsfähigkeit um die verbindende Linie, während dieselbe verloren geht, sobald die beiden Tetraëder eine Kante gemeinschaftlich haben (also der Fall der Doppelbindung vorliegt). Durch J. Wislicenus ist diesen Anschauungen van 't Hoff's neuerdings eine große Bedeutung erworben worden, insofern man mit ihrer Hilfe die räumliche Lagerung der Atome in gewissen Molekülen mit Wahrscheinlichkeit ermitteln kann. Insbesondere verwerthet Wislicenus die Additionsercheinungen, welche dreifach gebundene Kohlenstoffatome zeigen, zur Deutung der gegenseitigen Lagerung der Atome in den entstehenden Verbindungen. Aber der van 't Hoff'sche Satz, daß einfach gebundene Kohlenstoffatome freie Rotation besitzen, erwies sich als nicht allgemein gültig; vielmehr führte die Untersuchung der Dime des Benzils zu dem Ergebnis, daß es auch einfach gebundene Kohlenstoffatome mit aufgehobener freier Rotation giebt.

Es wurde durch diese überraschende Beobachtung ein erneutes Studium über die Natur der chemischen Balenz angeregt. Der Zusammenhang der Balenz mit dem elektrischen Verhalten der Atome war schon lange vermuthet worden; so lautet z. B. Faraday's elektrolytisches Gesetz in moderner Fassung: „Ein elektrischer Strom, welcher mehrere geschmolzene Elektrolyte durchfließt, trennt in jedem derselben die gleiche Anzahl von Balenzen“, während man früher sagte „von Atomen.“ Helmholtz erkannte, daß auf die Balenzen diejenigen Elektricitätsmengen vertheilt sind, welche sich bei der Elektrolyse mit den Ionen (an den Elektroden ausgeschiedenen Bestandtheilen) bewegen. Niede gelangte zu der Ansicht, daß die Atome von Systemen positiver und negativer elektrischer Atome umgeben sind. Aus alledem ergiebt sich schließlich die Vorstellung, daß die Balenzen nicht eigentlich als Punkte des Angriffs erscheinen, sondern lineare Ausdehnung besitzen. Das Kohlenstoffatom ist als Kugel zu denken, umgeben von einer Aetherhülle, welche den Sitz der Balenzen bildet; letztere sind bedingt durch das Vorhandensein zweier entgegengesetzt elektrischer Pole, welche

in den Endpunkten einer sehr kleinen geraden Linie ruhen. Ein solches System wird ein Dipol genannt. Das Zusammenhängen zweier Valenzen beruht auf Anziehung der entgegengesetzten Pole. Es ist also klar, daß bei radialer Stellung der Dipole dieselben eine Axe bilden, um welche die Atome rotiren können, während bei tangentialer Lage (tangential zur Aetherhülle des Kohlenstoffatoms) die Rotation aufgehoben ist. Hieraus wie aus weiteren Annahmen über die elektrische Ladung der Atome und der Dipole ergibt sich der Grund für die Abstosung der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms, welche zur tetraëdrischen Lage derselben führt, sowie die Erklärung, warum sich die Valenzen desselben Atoms nicht mit einander verbinden können, wohl aber die Valenzen verschiedener Atome. Auch erhält man eine Erklärung dafür, daß es zwei Arten einfacher Bindung geben kann (mit oder ohne freie Rotation der Kohlenstoffatome), und warum bei Doppelbindung die Rotation aufgehoben ist. Somit ist die Hypothese geeignet, das Verständnis der wichtigsten Eigenschaften der chemischen Valenz zu erschließen.

Auch die Substitutionslehre hat eine eigenartige Erweiterung erfahren. Durch Dumas war bekannt geworden, daß die Eigenschaften der organischen Substanzen meist nicht wesentlich verändert werden, wenn Wasserstoff in ihnen durch andere einwerthige Elemente oder Elementgruppen ersetzt wird. Aber selbst viel eingreifendere Veränderungen in der Zusammensetzung organischer Körper ändern ihre Eigenschaften mitunter nicht bedeutend. Ersetzt man im Benzol  $C_6H_6$  die Gruppe  $C_2H_2$  durch ein Atom Schwefel, so entsteht das Thiophen  $C_4H_4S$ , welches in jeder Beziehung dem Benzol zum Verwechseln ähnlich ist. Ähnliches gilt auch für den Sauerstoff und für die Amidgruppe  $(NH)^II$ . Die Erklärung dieser Thatfachen fehlt gänzlich.

Unter weiteren epochemachenden Forschungen, welche zu Problemen der modernen Chemie geworden sind, nehmen diejenigen von D. Mendelejeff einen hervorragenden Rang ein. Sie führten (wie den Lesern unsres Jahrbuchs aus dem Jahrgange 1883 bekannt ist) zur Aufstellung eines natürlichen Systems der Elemente. Die Eigenschaften der Elemente sind Funktionen ihrer Atomgewichte, das ist der bekannte Mendelejeff'sche Satz; und ebenso bekannt ist es, daß es

dem gelehrten Russen gelungen ist, die Existenz und die Eigenschaften noch unbekannter Grundstoffe mit Sicherheit voraus zu sagen, sowie daß in mehreren Fällen die nachträgliche Entdeckung dieser Elemente Mendelejeff's Prognose in jeder Beziehung bestätigt hat. Das natürliche System der Elemente läßt die Bestimmung der Atomgewichte zur Zeit als eine Aufgabe von größter Tragweite erscheinen. Freilich fehlt noch ein wahres Verständnis für die Ursache des durch das System ausgedrückten inneren Zusammenhangs der Elemente; für eine größere Anzahl noch ungenügend erforschter Grundstoffe ist zur Zeit die richtige Einordnung in das System noch nicht möglich, und die Lücken im Systeme müssen noch durch Neuentdeckung von Elementen ausgefüllt werden. Interessant ist übrigens, daß das System gerade 100 Elemente umfassen würde, wenn nicht neue Perioden hinzutreten sollten, wofür vorläufig nichts spricht.

Das natürliche System der Elemente hat auch die seit Prout immer wieder erörterte Frage von neuem im's Leben treten lassen, ob die Elemente verschiedene Stoffe oder nur verschiedene Zustände eines Urstoffs sind. Die Spectralanalyse, wie die Zahlenregelmäßigkeiten innerhalb der Atomgewichte (z. B.  $\text{Li} = 7$ ;  $7 + 16 = \text{Na} = 23$ ;  $23 + 16 = \text{K} = 39$  u. s. m.) scheinen für die zusammenge setzte Natur der Elemente zu sprechen; aber die Zerlegung unserer Elemente in einfache Stoffe ist bis jetzt nicht gelungen. Immerhin hat die physicochemische Forschung einiges Neue in dieser Richtung zu Tage gefördert. Neue Methoden erlauben uns, die Dampfdichte, und damit die Anzahl der Atome im Molekül, bei den höchsten Glühstufen zu bestimmen. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Quecksilber bleiben bei Weißgluth noch ungetrennt; dagegen wurden Chlor, Brom und Jod in je 2 Atome gespalten, der Avogadro'schen Hypothese entsprechend. Auch Gasdichte und Molekulargewicht von Zink, Thallium, Antimon und Bismuth wurden erfolgreich geprüft und die Fabel eines Schwefelmoleküls aus 6 Atomen beseitigt. Aber bei Temperaturen über  $1700^{\circ}$  können wir noch nicht arbeiten, mangels geeigneter Gefäße für Arbeit in höheren Temperaturen. Somit bleibt zunächst noch das Problem bestehen, wie sich die Elementmoleküle bei solchen Temperaturen verhalten dürften, bei denen Wasserdampf dissociirt und Knallgas unentzündlich wird.

Wichtige Entdeckungen wurden mit Bezug auf die Natur der Lösungen gemacht. Auch hier ist van't Hoff der Führer in eine neue Epoche der Molekularphysik. Das Wesentlichste seiner Forschungen in dieser Richtung läßt sich in folgendem Satze ausdrücken: Lösungen verschiedener Körper in derselben Flüssigkeit, welche im gleichen Raum die gleiche Anzahl Moleküle gelösten Stoffes enthalten, zeigen gleichen osmotischen Druck, gleichen Dampfdruck und gleichen Gefrierpunkt. Die Molekulargröße der Stoffe ließ sich bisher nur durch Vergasung (also nur bei flüchtigen Körpern) bestimmen; jetzt kann man dieselbe auch durch Untersuchung ihrer verdünnten Lösung ermitteln, denn verdünnte Lösungen verhalten sich in Bezug auf den Molekularzustand der gelösten Substanz wie Gase. — Weiter hat Arrhenius bewiesen, was zum Theil schon Clausius annahm, daß in den Lösungen von Elektrolyten ein Teil der gelösten Moleküle in ihre Ionen gespalten ist. In verdünnten Kochsalzlösungen ist also nicht mehr unzersetztes Chlornatrium, sondern es sind darin getrennte Atome von Natrium und Chlor anzunehmen. Die experimentell wichtigsten Untersuchungen über diesen Punkt rühren von Raoult her.

Die physikalische Chemie ist also in mächtiger Weiterentwicklung begriffen, und wenn auch z. B. die seiner Zeit an die Thermochemie geknüpften Hoffnungen sich bis jetzt noch nicht erfüllt haben, wenn es häufig vorkommt, daß Physiker mit unzureichender Kenntniß der Chemie bei ihren Forschungen in Irrthümer verfallen, so kann die allgemeine Chemie doch nur den größten Nutzen von den physikalischen Untersuchungen chemischer Vorgänge erwarten, insbesondere, wenn diese Untersuchungen vom chemischen Standpunkte ausgeführt werden, mit der bestimmten Absicht, physikalische Deut- und Versuchsweise auf die Chemie anzuwenden.

Unzählig sind die Probleme, welche auf dem Gebiete der organischen Chemie uns entgegentreten. Glänzende Synthesen organischer Stoffe, die man sonst der Natur entnahm, sind zwar in den letzten Jahrzehnten gelungen; so die Synthesen des Alizarins, Indigos, Konins, der Harnsäure u. s. w. Großartige Erfolge hat die Erforschung einzelner Klassen von orga-



nischen Verbindungen erzielt, so z. B. die der Zuckerarten, der Terpene (vergl. Jahrgang 1886, 1889 unter „ätherische Oele“) u. s. w. Aber selbst wenn es gelingen sollte, das Eiweiß synthetisch darzustellen (vergl. diesen Jahrgang an späterer Stelle), wie weit ist noch der Weg bis zur Erkenntniß des Organisirten, wie räthselhaft trotz seiner Einfachheit der Proceß der Assimilation! Die grünen Pflanzentheile bauen Zucker und Stärke aus Kohlensäure und Wasser auf; aber der Chemiker kann dies nicht. Selbst die Methode, nach welcher organisch chemische Forschungen ausgeführt werden, ist unvollkommen; nur ein winziger Bruchtheil der vorhandenen Stoffe ist ihr zugänglich, denn sie kann im Allgemeinen nur solche Körper individualisiren, welche krystallisirbar oder flüchtig sind, während amorphe, nicht flüchtige Stoffe zur Zeit kaum untersuchbar sind, sofern sie nicht sonst eine hervortretende chemische Eigenschaft besitzen. Nicht in Einzelentdeckungen, nicht in synthetischen Erfolgen, sondern im Auffinden neuer Methoden zur Erkennung der Individualität einer Substanz würde der bedeutsamste Fortschritt der organischen Chemie liegen.

Auch die Mineralchemie hat noch eine große Anzahl von Problemen zu lösen. Wir sind zur Zeit wohl im Stande, durch Synthesen uns über die Constitution der Mineralien einige Aufklärung zu verschaffen; aber die Methode der analytischen Spaltung können wir noch nicht auf Mineralien anwenden und in die Molekulargröße derselben ist uns noch jeder Einblick verschlossen. So z. B. ist uns das wahre Molekulargewicht des Kieselsäureanhydrids wie des Kalks absolut unbekannt; von ersterem wissen wir nur, daß es der Formel  $(\text{SiO}_2)_n$  entspricht, worin  $n$  zweifellos ein sehr großer Faktor ist. Also auch hier müssen weniger neue Thatfachen, als neue Forschungsmethoden aufgefunden werden.

Schließlich ist noch der Probleme zu gedenken, welche der angewendeten Chemie übrig bleiben. Die Fortschritte, welche die chemische Industrie gemacht hat, sind allgemein bekannt; sie haben den Glanz unserer Wissenschaft zuerst in weitesten Kreisen verbreitet. In erster Linie ist hier der Theerfarbenindustrie zu gedenken (vergl. Jahrb. 20. 1884 S. 350. — 22. 1886. S. 377. — 23. 1887 S. 379). Ebenso ist die

Entdeckung des Antiphrins und seine Darstellung aus Steinkohlentheer ein Triumph der Wissenschaft (vergl. Jahrb. 22. S. 380). Noch ist das Chinin aber nicht synthetisch dargestellt worden. Bekannt ist ferner der großartige Wettstreit zwischen dem Sodaproceß nach Leblanc und nach Solvay (vergl. Jahrb. 19. 1883 S. 340—357 und diesen Band), der zu beträchtlichen Verbesserungen der Schwefelsäurefabrikation, zu neuen Methoden der Chlorbereitung geführt hat, aber doch noch verschiedene Probleme der Zukunft ungelöst überläßt. Gewaltig sind die Umwandlungen, welche die Eisenindustrie durch das Bessemerverfahren (Jahrb. 1. 1865 S. 293. — 3. 1867 S. 353 u. f. w.), das Thomasverfahren (Jahrb. 20. 1884 S. 255), das Thomas-Gilchristverfahren (Jahrb. 16. 1880 S. 321) erfahren hat; letzteres, welches die Entphosphorung des Roheisens durch Auskleidung der Bessemerbirne mit basischem Material erzielt, ist vielleicht die staunenerregendste Anwendung einer chemischen Reaktion auf großindustrielle Vorgänge. Den Phosphor der Eisenerze aber haben wir in Gestalt der Thomaschlade dem Ackerbau nutzbar zu machen gelernt, wie wir schon lange aus Mineralphosphaten nutzbringende lösliche Düngstoffe herstellen. Viel wichtiger wäre aber die Lösung einer anderen Aufgabe: die Holzfaser zu einer Quelle menschlicher Nahrung zu machen, mit anderen Worten, Cellulose in Stärkemehl zu verwandeln. Und wie nahe scheint hier die Lösung zu liegen, da Zellstoff und Stärkemehl dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen! Man kann jetzt die Umwandlung des Stickstoffs der Luft zu Eiweiß in gewissen Pflanzen verfolgen, Dank den Arbeiten Hellriegels; man vermag diese Umwandlung zu begünstigen. Planmäßige Vermehrung des Pflanzeneiweißes in Gemeinschaft mit der Erzeugung von Stärkemehl aus der Cellulose von Holz, Gras, Stroh u. f. w. würde in Wahrheit die Lösung der Brodfrage bedeuten.

Dies sind aber bei weitem noch nicht alle Probleme der modernen Chemie; die Aufgaben, welche der Lösung harren, sind so zahlreich, daß der Chemiker nicht Zeit hat, darüber zu klagen, wenn seiner Wissenschaft die Zeit der mathematischen Behandlung noch ferne liegt. Freilich dürfen wir nicht vergessen, daß die Natur nicht von uns begriffen ist, ehe wir nicht ihre Erscheinungen auf einfache, mathematisch verfolgbare Bewegungen

zurückführen können. Erst wenn dieses Ziel erreicht ist, wird Chemie vereint mit Physik, von welcher letzterer in unseren Tagen ihre Wege geschieden waren, sicheren Schrittes ihre Pfade ziehen.

## Die Elemente und einige Verbindungen derselben.

### Sauerstoff.

Darstellung des Sauerstoffs aus Kaliumchlorat. — Bekanntlich giebt das chlorsaure Kalium beim Erhitzen seinen Sauerstoff vollständig ab, wenn man dasselbe mit Eisenoxyd oder Braunstein gemischt hat ( $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{O}$ ), während es beim Erhitzen für sich allein zunächst nur ein Drittel seines Sauerstoffgehalts ( $2 \text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$ ) und erst später bei fortgesetztem sehr starken Erhitzen den Rest liefert ( $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2 \text{O}_2$ ). Die Erklärung dieser Thatsache wurde bisher in der Weise zu geben gesucht, daß man in dem Eisenoxyd oder Braunstein eine sogenannte „Kontaktsubstanz“ (— was das sei, läßt sich aber wissenschaftlich nicht erklären —) vermuthete oder auch die Annahme machte, daß durch die Einmischung der genannten, bei der eigentlichen Reaktion scheinbar unbetheiligten Stoffe das Zusammenschmelzen des Kaliumchlorats verhindert und hierdurch bei mäßiger Hitze die vollständige Zersetzung desselben ermöglicht werde. Auffällig war allerdings, daß der Sauerstoff, den man ansammelte, häufig Chlor enthielt. Nach A. Wagner (vergl. Jahrb. 19. 1883 S. 306) ist daran die Verunreinigung des chlorsauren Kaliums mit chlorsaurem Calcium, sowie der Gehalt der Luft an Kohlensäure und endlich der dem Kaliumchlorat beigemischte organische Staub schuld. Neuere Untersuchungen geben indessen überhaupt darüber Aufschluß, daß die Beimischung von Eisenoxyd oder Braunstein den chemischen Proceß selbst sich anders abspielen läßt, als man bisher annahm, und daß diese Stoffe keineswegs bloße Kontaktsubstanzen sind. Es ist da zunächst der Arbeit von F. Bellamy zu gedenken<sup>1)</sup>, durch welche festgestellt wurde, daß bei der Erzeugung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat bei Gegenwart irgend einer aktiv wirkenden Substanz stets Chlor entwickelt wird und zwar insbesondere zu Anfang der Erhitzung.

1) Chemik. Ztg. 11. 1887. Rep. S. 247.

Sämmtliche Stoffe, welche die Zersetzung des Chlorats erleichtern, wirken hierbei als Säuren. Bei von Natur sauren Stoffen ist dies erklärlich; andere Substanzen, wie Kupfer- und Eisenoxyd (letzteres in Form des Colcothar) enthalten oft sauer reagierende Subsulfate oder Drychloride; auch erleiden endlich die Dryde des Mangans und Eisens auf Kosten des entwickelten Sauerstoffs Nebenoxydation und gehen hierbei in Säureanhydride über. Die letzteren zersetzen sich leicht von neuem unter Sauerstoffabgabe, erfahren aber immer wieder Drydation, so daß sich dieses Spiel bis zur völligen Zersetzung des Chlorats wiederholt. Für Braunstein z. B. geht diese Folge von Reactionen so vor sich, daß zuerst aus  $\text{MnO}_2$  gebildet wird  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , welches chlorsaures Kalium unter Chlorentwicklung zersetzt und sich mit dem Kalium zu übermangansaurem Kalium vereinigt:  $2\text{MnO}_2 + 3\text{O} = \text{Mn}_2\text{O}_7$ ;  $2\text{KClO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 2\text{KMnO}_4 + 5\text{O} + \text{Cl}_2$ ; oder einfacher  $\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2 = \text{KMnO}_4 + \text{O} + \text{Cl}$ . Das übermangansaure Kalium zersetzt sich in mangansaures Kalium, Sauerstoff und Braunstein und die Reaction beginnt von vorn:  $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ ;  $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 = 2\text{KMnO}_4 + \text{KCl} + \text{O}$ . Ist alles Kaliumchlorat zersetzt, so gelangen schließlich auch das mangan- und übermangansaure Kalium zur Zerlegung, wobei Kali und Braunstein entstehen:  $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + 3\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{MnO}_4 = \text{K}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{O}$ . Das Kali bleibt im Rückstande, dessen wässriger Auszug also alkalisch reagiren muß, was thatsächlich der Fall ist; mitunter zeigt er sogar Grünfärbung, herrührend von mangansaurem Kalium. Setzt man dem Chlorat außer dem Braunstein basische Dryde zu, so entwickelt sich kein Chlor, aber auch der Sauerstoff so langsam, als sei das Chlorat für sich erhitzt worden. Für Eisenoxyd stellt sich die Sache ganz analog, indem hierbei eisen-saures Kalium entsteht:  $\text{KClO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 7\text{O} + \text{Cl}_2 + 2\text{KCl}$ ;  $2\text{K}_2\text{FeO}_4 = 2\text{K}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$ . Nach den Feststellungen *Bellamy's* ist indessen die Menge des entwickelten Chlors nicht groß; vielmehr z. B. bei 1 g Braunstein für je 3 Lit. Gas kaum mehr als 0.005 g = 1,5 ccm Chlor. — Die Untersuchungen *Bellamy's* wurden vollständig durch Arbeiten von *H. N. Warren*<sup>1)</sup> bestätigt, der

1) Chem. News 58. 1888 p. 247.

insbesondere noch feststellte, daß nur solche Oxyde als katalytische Substanz bei der Sauerstoffdarstellung aus Kaliumchlorat wirken, welche zum Uebergang in höhere Oxyde oder deren Verbindungen befähigt sind. Dagegen ist B. F. Veley der Meinung, daß an eine Bildung und Zersetzung von mangansaurem Kalium nicht gedacht werden dürfe, vielmehr an abwechselnde Zersetzung und Neubildung von Mangansuperoxyd.<sup>1)</sup> Manganoxyde mit weniger als 36.81% Sauerstoffgehalt (der des Superoxyds) absorbiren nämlich bei 160 — 200° Sauerstoff und geben denselben bei höherer Temperatur wieder ab:  $\text{MnO}_2 = \text{MnO} + \text{O}$ ;  $\text{KClO}_3 + \text{MnO} = \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{O}_2$ . Hierdurch ist freilich die Entbindung von Chlor nicht erklärt. Nachträglich sei noch bemerkt, daß man nach Bellamy's Feststellung die günstigste Sauerstoffausbeute neben den geringsten Chlormengen erhält, wenn man auf 1 Gewichtstheil Mangansuperoxyd 12 bis 16 Gewichtstheile Kaliumchlorat verwendet. Die Benutzung von Eisenoxyd ist weniger zu empfehlen, weil seine Wirkung je nach der Abstammung und Herstellung des Oxyds verschieden ist; eigentlich ist nur durch Alkali gefälltes Eisenoxyd brauchbar.<sup>2)</sup>

Neue Darstellungsmethoden des Sauerstoffs. — Nach W. Lindner bietet das Wasserstoffsuperoxyd ein sehr geeignetes Material zur Sauerstoffdarstellung in der Kälte.<sup>3)</sup> Eine doppelt tubulirte Woulff'sche Flasche wird etwa zur Hälfte mit dreiprocentiger Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllt, welche mit ziemlich viel Schwefelsäure versetzt ist. Durch den einen Tubus geht ein Trichterrohr mit Hahn; das untere Ende des Rohres ist zu einer nicht zu engen Spitze ausgezogen und nach oben gebogen; durch den zweiten Tubus geht das Gasableitungsrohr. In den Trichter bringt man eine Lösung von 1 Thl. übermangansaurem Kalium in 16 Thl. Wasser; läßt man diese Lösung durch vorsichtiges Oeffnen des Trichterhahnes langsam in die Wasserstoffsuperoxydlösung fließen, so entweicht Sauerstoff in gleichmäßigem Strome. Man erhält das 20 fache Volumen an Sauerstoff vom Volumen der Wasserstoffsuperoxydlösung. — Nach C. F. Böhring ist es nöthig, vor Beginn der Einwir-

1) Chem. News 58. 1888 p. 260.

2) Wagners Jahresbericht für 1888 S. 550.

3) Chemil. Ztg. 9. 1885. S. 977.

lung des Kaliumhyper-manganats die Wasserstoffsuperoxydlösung mit Ammoniak alkalisch zu machen; <sup>1)</sup> auch soll die Kaliumhyper-manganatlösung nur 3 Gr.  $\text{KMnO}_4$  pro Liter Wasser enthalten. Man läßt von dieser Flüssigkeit zuerst 5 ccm in die Woulff'sche Flasche gelangen und schüttelt um, worauf die Entwicklung längere Zeit von selbst weiter geht. Das Wasserstoffsuperoxyd ist zersezt, wenn eine Probe seiner Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure rothe Mangansärbung zeigt. 100 ccm dreiprocentige Wasserstoffsuperoxydlösung des Handels geben 1 Lit. Sauerstoff, der 4—6 Pf. kosten würde. Bei dem Lindner'schen Verfahren würde man nach dessen eigener Angabe etwa die doppelte Menge Sauerstoff erhalten, aber nach Göhring viel größere Mengen übermangansaures Kalium brauchen, da letzteres durch die Schwefelsäure ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung zersezt werden würde:  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 5\text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Dagegen hat die geringe Menge  $\text{KMnO}_4$ , welche Göhring anwendet, nur den Zweck, die Zer-sezung des Wasserstoffsuperoxyds einzuleiten; die Reaction soll sich hierbei nach den folgenden Gleichungen vollziehen:  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 3\text{O}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{K}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2$ ;  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ;  $\text{MnO} + \text{O} = \text{MnO}_2$ . Göhring hat neuerdings <sup>2)</sup> den Entwicklungsapparat, dessen er zu seiner Methode bedarf, noch bequemer gestaltet. Eine graduirte Standflasche mit seitlich angeschmolzenem Gasentwicklungsrohr am oberen Ende, welche einen Fassungsraum von 2—2.5 Lit. besitzt, wird bis zu einem bestimmten Theilstriche mit Wasserstoffsuperoxydlösung von 3% gefüllt. Die eingefüllte Anzahl ccm dieser Lösung ist der zehnte Theil von den zu erhaltenden ccm Sauerstoff. Die Flasche wird mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen; in den drei Bohrungen stecken drei cylindrisch gestaltete, verstopfbare Tröpfeltrichter. Der eine enthält mit Phenolphthalein gefärbte Ammoniaklösung, der zweite eine Lösung von 5 Gr.  $\text{KMnO}_4$  in 1 Lit. Wasser, der dritte mit Methylorange versetzte concentrirte Phosphorsäure. Zuerst läßt man nach Füllung der Flasche Ammoniak zufließen, bis zur gut alkalischen Reaction. Dann giebt man einige Tropfen übermangansaures Kalium zu,

1) Chemil. Ztg. 12. 1898 S. 1659. 1696. 1730.

2) Ebenba 13. 1889. S. 660.

worauf die Sauerstoffentwicklung beginnt. Ein selbstthätig sich schließendes Ventil im Gasableitungsröhre verhindert das Zurücktreten der vorgelegten Flüssigkeit beim Aufhören der Sauerstoffentwicklung. Soll endlich der Apparat außer Gebrauch gesetzt werden, so läßt man Phosphorsäure bis zur sauren Reaction einfließen.

Ist schon der zuletzt genannte Apparat recht bequem, so hat man sich doch nach einem noch einfacheren umgesehen und versucht, den Ripp'schen Apparat zur Sauerstoffentwicklung tauglich zu machen. G. Neumann will hierbei die mittlere Kugel des Apparats mit Würfeln aus einem Gemisch von 2 Thl. Barhumsuperoxyd, 1 Thl. Braunstein und 1 Thl. Gyps beschicken, als Entwicklungsflüssigkeit aber Salzsäure mit  $D = 1.12$ , welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, verwenden.<sup>1)</sup> Allerdings entwickelt sich hierbei auch Chlor, daher der Sauerstoff mit Kalilauge gewaschen werden muß. J. Volhard<sup>2)</sup> stellte zuerst Versuche mit Würfeln aus Barhumsuperoxyd und Chlorkalk an, auf die er Salzsäure einwirken ließ. Es entsteht hierbei Wasserstoffsperoxyd, und dieses setzt sich mit dem Chlorkalk um:  $\text{BaO}_2 + 2\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Aber diese

Mischung ließ sich leider nicht ohne Zersetzung aufbewahren und entwickelte im Ripp'schen Apparat nach einmaliger Benutzung auch bei geschlossenem Hahne Sauerstoff weiter, so daß letzterer in der oberen Kugel austrat. Dagegen erwies sich die Reaction zwischen Chlorkalk und freiem Wasserstoffsperoxyd als brauchbar. Die mittlere Kugel wird mit 300 g Chlorkalk beschickt. In die obere Kugel läßt man 1 Lit. Lösung von Wasserstoffsperoxyd mit 2.88%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gemischt mit 53 ccm roher Salpetersäure ( $D = 1.365$ ) oder 57 ccm roher Salzsäure ( $D = 1.17$ ) einfließen. Die Gasentwicklung ist sehr lebhaft, hört aber nach dem Schließen des Hahnes auf. Der entwickelte Sauerstoff ist fast chlorfrei. 1 Lit. der Wasserstoffsperoxydlösung liefert bei 20° 18.5 Lit. Sauerstoff, statt theoretisch 18.8 Lit. bei 0° und 760 mm. Uns scheint die Göhring'sche Darstellungsweise entschieden bequemer zu sein.

1) Berliner Berichte 20. 1887. S. 1584.

2) Liebig's Annalen 253. 1889. S. 246.

**Sauerstoff aus Luft.** — Die Gewinnung von Sauerstoff aus Luft ist bekanntlich insbesondere auf zwei Wegen versucht worden. Der erste sucht durch Benützung der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff und Stickstoff mittelst eingeschalteter poröser Medien zum Ziele zu führen; es wird auf ihm aber nur eine sauerstoffreichere Luft erlangt. Der andere geht vom Bariumoxyd aus, führt dasselbe in Bariumsuperoxyd durch Aufnahme des Sauerstoffs der Luft über und bewirkt alsdann Rückverwandlung des Superoxyds in das Oxyd unter Sauerstoffabgabe; leider gelang es bisher nur unvollkommen, diese Methode technisch auszubenten. Doch sind in beiden Richtungen neuerdings beachtliche Resultate erzielt worden, über welche hier referirt werden soll.

H. N. Warren gab einen Apparat an, um den Sauerstoff vom Stickstoff durch Exosmose zu trennen.<sup>1)</sup> Es wird dabei die Eigenschaft des Kautschuks, an seiner Oberfläche Gase zu condensiren, zu Hilfe genommen. Der Apparat besteht aus zwei ziemlich kräftigen stehenden Saug- und Druckpumpen, deren oberes Ende mit je einer Ausblaseröhre mit Hahn versehen ist, während der untere Theil des Stiefels mit Hahn versehene Saugröhren nach dem exosmotischen Cylinder gehen läßt. Die Ausblaseröhren tragen kleine Beutel zum Aufnehmen der Gase. Der Osmosecylinder besteht aus porösem Material, ist liegend angeordnet und trägt innen zwei Scheiben aus gepreßter Retortenlehle, welche mit einer feinen Kautschukschicht überzogen sind, wie man sie beim Eintauchen der Scheiben in eine Petroleumlösung des Kautschuks erhält. Beide Scheiben füllen den Querschnitt des Exosmosecylinders völlig aus. Das Saugrohr der einen Pumpe A geht nur bis in den Cylinder, das der anderen Pumpe B durchdringt dagegen die eine Scheibe und geht bis kurz vor die andere Scheibe. Die Außenseite des osmotischen Cylinders ist ebenfalls mit einer dünnen Kautschukhaut bekleidet. Endlich ist der Cylinder nach der Seite, von welcher aus B eindringt, nicht völlig verschlossen, sondern besitzt hier zwei feine Oeffnungen. Saugt man mit Hilfe der Pumpe an A, so evacuirt man die Luft im Cylinder und es dringt von außen sauerstoffreiche Luft ein, welche beim Niedergang der

1) Chemical News 59. 1889. p. 99.



Pumpe an A über deren Kolbenscheibe tritt und beim nächsten Aufgang in den oberen Beutel gepreßt wird. Dagegen wird zwischen den beiden Scheiben stickstoffreiche Luft angesammelt sein, die in gleicher Weise durch die Pumpe an B in den anderen Beutel befördert wird. Das Spiel der Pumpen muß in richtiger Weise abwechselnd stattfinden. Die so erhaltene sauerstoffreiche Luft enthält wenigstens 50% Sauerstoff; in der stickstoffreichen Luft erlöscht ein Licht.

Das Verfahren von L. G. Brin und A. Brin (D. R.-P. 34405 und 46730) liefert, im Gegensatz zu den eben geschilderten, reinen Sauerstoff aus Bariumsuperoxyd unter Regenerirung des letzteren aus Bariumoxyd mittelst des Sauerstoffs der Luft. Die Luft wird behufs Trocknung und Reinigung zunächst durch einen mit Kalk oder Aetznatron besetzten Thurm gesaugt, worauf sie weiter in eine Anzahl von Retorten geht. Die letzteren liegen oder stehen in einem für Gasfeuerung eingerichteten Ofen in größerer Anzahl, bilden eiserne Cylinder von Röhrengestalt und sind mit porösem, reinem wasserfreiem Baryt besetzt. Letzterer nimmt bei 500—600° den Sauerstoff der Luft auf und geht in Bariumsuperoxyd über:  $\text{BaO} + \text{O} = \text{BaO}_2$ . Die Pumpen saugen den übrig bleibenden Stickstoff ab, der unter Umständen noch weitere Verwendung finden kann. Ist aller Baryt oxydirt, so stellt man die Luftzufuhr ab und erhitzt die Retorten bis 800°, wobei der Sauerstoff entbunden wird:  $\text{BaO}_2 = \text{BaO} + \text{O}$ . Man saugt ihn ebenfalls mit Hilfe von Pumpen nach einem Gasometer. Um die Temperatur von 800° zu erreichen, müssen die Generatorgase, welche als Feuerungsmaterial dienen, mit erhitzter Luft verbrannt werden. Eine selbstthätige Vorrichtung verhindert, daß die Temperatur über 800° steigt, indem dieselbe alsdann den Luftzutritt abschließt. Bei den neueren Anordnungen des Apparats liegen die Retorten in einem gemeinsamen Wasser- oder Luftmantel; die Beheizung geschieht von oben, so daß die heißen Verbrennungsprodukte zuerst nach unten ziehen, dann aber durch den Mantel nach oben in die Esse steigen. Uebrigens ist die Einrichtung dieses neueren Apparats zu complicirt, als daß wir uns hier auf Besprechung desselben einlassen könnten.

Zur fabrikmäßigen Ausbeutung des Verfahrens hat sich die

Brin's Oxygen Company, Horseferry Road, Westminster gebildet.<sup>1)</sup> Diese Gesellschaft besaß 1887 in ihrer Fabrik 72 schmiedeeiserne Retorten von 3 m Länge und 20·3 cm Durchmesser; die Retorten waren in zwei Batterien zu je 36 Stück angeordnet. In etwa 1½ bis 2 Stunden gingen 336 cbm Luft durch die Batterie; die Kosten betrugen allerdings noch ungefähr 40 Pf. pro Kubikmeter Sauerstoff. Aber schon 1889 kostete nach L. E. Thorne 1 cbm Sauerstoff nur 17—27 Pf., je nach dem Preise der Kohlen. Dies war dadurch möglich geworden, daß man den Ofen nicht mehr wie früher bedeutenden Temperaturänderungen aussetzte, sondern auf einer mittleren Temperatur zwischen der für die Reduction des Barhumsuperoxyds und für die Oxydation des Barhumoxyds nöthigen hielt. Die Luft wurde unter dem Drucke von ungefähr 1 Atmosphäre durch den porösen Barht gepreßt; nach genügend erfolgter Sauerstoffaufnahme erniedrigt sich der Druck so weit, daß Luftverdünnung (700 mm Quecksilbersäule) eintritt. Dies beförderte und ermöglichte die Sauerstoffentbindung. Eine Operation dauerte 10 Minuten; täglich wurden 140 vorgenommen. Das Gas enthielt 90—96% Sauerstoff und wurde unter einem Druck von 120 Atmosphären in Stahlsylinder gepreßt, welche dann in den Handel kamen. Die Aufnahmefähigkeit des Barhts dauert nach diesem Verfahren sehr lange, ja verbessert sich sogar anfangs.

Ueber die Nutzbarmachung des Sauerstoffs der Luft hat G. Raßner sehr interessante Studien angestellt, deren Inhalt hier kurz wiedergegeben werden soll.<sup>2)</sup> Bekanntlich ist die directe Isolirung des Sauerstoffs aus Luft nicht praktisch durchführbar; vielmehr ist man gezwungen, den Sauerstoff erst an irgend eine Substanz zu binden und dann die entstandene Verbindung wieder zu zerlegen, wobei der Sauerstoff von neuem frei wird. In dieser Hinsicht wurde namentlich Barhumoxyd benutzt, das sich bei mäßiger Rothgluth im Luftströme in Barhumsuperoxyd verwandelt; letzteres giebt bei heller Rothgluth Sauerstoff ab und hinterläßt Barhumoxyd, welches von neuem Sauerstoff aus Luft zu binden vermag. Doch geht diese Re-

1) Chemil. Ztg. 11. 1887 S. 1333. — 13. 1889 S. 233. — Ztschrft. f. angewandte Chemie 1889 S. 493.

2) Dingler's polytechnisches Journal 274. 1889. S. 136. 183. 226. 270.

action nicht beliebig lange weiter; vielmehr verliert der Baryt schließlich die Fähigkeit, Sauerstoff zu binden. Raßner machte nun 1884 die Beobachtung, daß mangan-saurer Baryt  $\text{BaMnO}_4$ , welcher durch Fällung erhalten wurde, beim Kochen mit oxydablen Körpern in wässriger Lösung Sauerstoff abgibt und sich in Bariummanganit  $\text{BaMnO}_3$  verwandelt. Letztere Verbindung nimmt aber beim Glühen in reiner Luft wieder Sauerstoff auf. Raßner schlug die Verbindung  $\text{BaMnO}_4$  als Bleichmittel vor und erhielt ein hierauf bezügliches Patent (D. R.-P. 31666). Aber die Oxydationswirkung des Bariummanganats besitzt noch verschiedene Mängel. Erstens wird das Manganit zum Theil in Luft zu Manganocarbonat verwandelt und verliert hierbei teilweise die Fähigkeit, in  $\text{BaMnO}_4$  überzugehen. Zweitens giebt das durch Glühen erhaltene Manganat den Sauerstoff viel schwieriger ab, als das gefällte Salz.

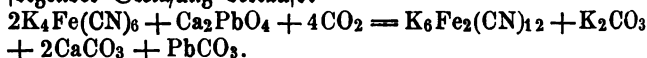
Raßner versuchte, diesen Uebelständen durch Auffindung eines neuen geeigneteren Präparates abzuhehlen. Er stellte zunächst ein bleis-aures Baryum  $\text{Ba}_2\text{PbO}_4$  ( $= 2 \text{BaO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ) her, indem er 2 Aequivalente Bariumcarbonat und 1 Aequivalent Bleioxyd innig vermischte, im Gebläse glühte, mehrfach die erkaltete Reaktionsmasse pulverisirte und von neuem glühte und so schließlich einen tiefschwarzen Körper erhielt, welcher eben aus Bariumplumbat bestand. Leichter, aber minder billig, erhielt er die Verbindung, wenn er 2 Aequivalente Barythydrat mit 1 Aequivalent Bleioxyd im Bunsenbrenner zusammenschmolz und mit dem Reaktionsproduct wie oben verfuhr. In gleicher Weise wurden bleis-aures Strontium  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$  und bleis-aures Calcium  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  hergestellt. Bei Bereitung des Strontiumplumbats, welches dunkel schokoladenbraun gefärbt ist, erwies sich der Gehalt des käuflichen Strontiumcarbonats an Chlornatrium und Soda als sehr störend. Zur Darstellung des Calciumplumbats genügte auch bei Benutzung von Calciumcarbonat schon die Hitze des Bunsenbrenners; allerdings geht die Vollenbung der Reaction im Gebläsefeuer 12 mal so schnell vor sich. Auch zeigt sich bei Bildung der bleis-auren Strontium- und Bariumsalze Neigung zum Schmelzen, während bei Herstellung von Kalzplumbat die Masse pulverig bleibt, falls stets für guten Luftzutritt gesorgt und nicht überhitzt wird. Das bleis-aure Calcium ist gelblichroth, bei starker Erhitzung roth

gefärbt. Zur Bereitung der drei Präparate empfiehlt sich die Verwendung des Ruffelofens, da reducirende Gase natürlich des Zustandekommen der durch Oxydation gebildeten Verbindung verhindern würden.

In ihren chemischen Eigenschaften stimmen die drei Verbindungen völlig überein. In trockener kohlensäurefreier Atmosphäre sind sie völlig beständig; in kohlensäurereicher und feuchter Luft gehen sie zu kleinem Theile in Carbonat über; im Wasser sind sie unlöslich, ertheilen demselben indessen bei längerem Stehen alkalische Reaction. Unter dem Mikroskope erscheint das Calciumplumbat krystallinisch. Von den meisten Säuren werden die drei bleisuren Salze augenblicklich zersetzt. Salpeter und verdünnte Schwefelsäure scheiden Bleisuperoxyd aus; concentrirte Schwefelsäure zersetzt auch das letztere unter Entwicklung von Sauerstoff. Kalte verdünnte Essigsäure scheint die Salze nicht anzugreifen, heiße scheidet  $PbO_2$  ab. Kalte Salzsäure löst die Plumbate zu einer gelbgrünen Flüssigkeit, die  $PbCl_4$  enthalten muß; schon bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Chlor, während Bleichlorid sich abscheidet. Werden die drei Salze in Wasser suspendirt, so erleiden sie beim Einleiten von Kohlensäure Zersetzung, und zwar merklich erst beim Erwärmen, wobei sich  $PbO_2$  und Erbkalicarbonat bilden, sehr schnell auf Zusatz von Alalicarbonat, welches wohl als Kohlensäureüberträger wirkt. Möglichst concentrirte Lösungen von Alalibicarbonaten zersetzen die Plumbate schon in der Kälte, gewöhnliche Alalicarbonatlösungen beim Kochen, besonders beim Kochen unter erhöhtem Druck. Selbst bloßes Wasser bewirkt Zersetzung, wenn man es unter erhöhtem Druck bei  $150^\circ$  einwirken läßt. In allen diesen Fällen scheidet sich Bleisuperoxyd aus.

Technisch verwendbar würde in erster Linie der bleisäure Kalk sein; derselbe enthält 68% Bleisuperoxyd oder 4.56% disponiblen Sauerstoff. Der bleisäure Kalk ist in allen den Fällen benutzbar, wo eine schwache und allmählich eintretende Oxydationswirkung erwünscht ist, z. B. bei der Fabrication von Blei-Kalkglas, wo man zur Zeit Rennige benutzt. Wichtiger aber ist die indirekte Benutzung, d. h. die Verwendung des Calciumplumbats zur Herstellung von Bleisuperoxyd, welches dann seinerseits als Oxydationsmittel benutzt wird. Handelt es sich bloß um

die Oxydationswirkung des Bleisuperoxyds (also nicht um die isolirte Gewinnung desselben), so ist es am einfachsten, den bleisuren Kalk unter Wasser zu suspendiren und Kohlen säure einzuleiten, oder auch, ihn direct aus Lösungen von neutralen oder sauren Carbonaten der Alkalien zu ersetzen. Denn in allen diesen Fällen entstehen 1) nur unlösliche Carbonate des Bleies und Calciums als Nebenproducte, so daß sich die oxydirte Flüssigkeit leicht trennen müßte, und 2) entstehen diese Carbonate in demselben Verhältnisse, in welchem Kalk und Bleioxyd bei der Darstellung des Plumbats gemischt sein müssen, so daß sich die Nebenproducte direct wieder zur Herstellung der ursprünglichen Verbindung eignen. — Als bestes Beispiel für die Einwirkung von Calciumplumbat auf oxydirbare Substanzen diene die Verwandlung des gelben in das rothe Blutlaugensalz, welche nach folgender Gleichung verläuft:



Die Umwandlung erfolgt, bei genügend langem Zuleiten von Kohlen säure, mit wenig mehr als der berechneten Plumbatmenge so vollständig, daß die erhaltene Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid nicht die geringste Blaufällung mehr giebt; die Lösung des Ferrochankaliums kann sowohl verdünnt, wie concentrirt sein. Die als Nebenprodukt erhaltene Potasche ist werthvoller, als das beim Einleiten von Chlor (gewöhnliches Verfahren!) gewonnene Chlorkalium; tiefer gehende Zersetzen, wie sie Chlor hervorrufen kann, sind hier ausgeschlossen; das Gemisch aus  $2CaCO_3 + PbCO_3$  braucht einfach getrocknet und bei Zutritt der Luft bis zur Rothgluth erhitzt zu werden, um von neuem  $Ca_2PbO_4$  zu liefern. Es dürfte sich nun empfehlen, das Ferrochankalium als Oxydationsmittel zu verwenden und die dabei erhaltene Ferrochankaliumlösung immer wieder durch Calciumplumbat zu oxydiren. — Aber das bleisaurer Calcium ist auch geeignet zur Sauerstoffdarstellung im Großen. Man kocht zunächst das bleisaurer Calcium mit einer Lösung von Soda oder Natrium:  $Ca_2PbO_4 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O = PbO_2 + 2CaCO_3 + 4NaOH$ . Das Zersetzungsproduct ( $PbO_2 + 2CaCO_3$ ) wird ausgewaschen, wo-

bei man dafür Sorge trägt, daß es sich recht fest zusammenlagert und dann in Stücke geformt werden kann. Diese Stücke bringt man in eine Retorte oder dgl. und leitet überhitzten Wasserdampf darüber, der frei von Wasserstoff sein muß, wobei die folgende Zersetzung eintritt:  $\text{PbO}_2 + 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO} + 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ . Dem entweichenden Gasgemische entzieht man durch Abkühlung den Wasserdampf und hat nun reinen Sauerstoff. Sobald die Sauerstoffentwicklung aufhört, sperrt man den Wasserdampf ab, leitet Luft in die Retorte und erhitzt bis zur Rothgluth, wobei man den bleisuren Kalk zurückgebildet erhält:  $\text{PbO} + 2\text{CaCO}_3 + \text{O} = \text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 2\text{CO}_2$ . Betont sei noch, daß die Bildung von Natrium- oder Kaliumhydroxyd in der ersten Phase des Processes nicht unwichtig ist. Freilich muß beachtet werden, daß, falls nicht alles PbO in PbO<sub>2</sub> verwandelt war, die Kali- oder Natronlauge auch Bleiorxyd gelöst enthalten wird. Dieses müßte man entweder durch Zugabe richtiger Mengen von Schwefelkali beseitigen oder auf electrolytischem Wege an der Anode als Superoxyd ausscheiden.

Die Strontium- und Bariumplumbate kommen technisch nur insofern in Frage, als sie geeignete Rohmaterialien zur Darstellung von Strontium- oder Bariumhydroxyd bilden. Sie werden nämlich durch Wasser von 150° (erhöhter Druck!) in Bleisuperoxyd und diese Hydroxyde zerlegt. Hier würde das Superoxyd nur Nebenprodukt der Reaction sein.

Welche Vorzüge bietet nun das Rasner'sche Verfahren, den Sauerstoff der Luft nutzbar zu machen, gegenüber anderen Methoden? Es kommen überhaupt nur noch zwei andere Verfahren in Frage, nämlich das von Boussingault ( $\text{BaO} + \text{O} = \text{BaO}_2$ ), welches schon im Anfang dieses Berichts erwähnt wurde und das erst durch Brin in London neuerdings Verwendbarkeit im Großen gefunden hat (vergl. die vorhergehenden Seiten), und das von Weldon, welches bei der Regenerirung von Manganlaugen verwendet wird (vergl. Jahrb. 21. 1885 S. 285). Das letztere Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Manganhydroxyduls bei Gegenwart von Calciumhydroxyd in wässriger Flüssigkeit Sauerstoff aufzunehmen, sobald man Luft durch die erwähnte Mischung leitet. Es entsteht hierbei Calciummanganit  $\text{CaMnO}_3 = \text{CaO}, \text{MnO}_2$ , so daß

also hierbei das Manganoxydul  $\text{MnO}$  durch den Sauerstoff der Luft zu Mangansuperoxyd  $\text{MnO}_2$  oxydirt wird. Das Calciummanganit ist wohl geeignet, bei der Chlorfabrikation als Oxydationsmittel für den Wasserstoff der Salzsäure zu dienen, wirkt aber sonst bei direkten Oxydationen zu langsam und träge, so daß es mit dem bleisuren Kalk in dieser Richtung nicht verglichen werden kann. — Bei Entziehung des Sauerstoffs aus der Luft durch Barhumoxyd machen sich als Nachtheile geltend, daß das Barhumoxyd in Folge von Sinterung allmählich immer unwirksamer wird, weiter Kohlensäure anzieht und daß endlich das Barhumsuperoxyd den Sauerstoff nur bei sehr heftigem Glühen wieder abgibt. Alle diese Uebelstände besitzt Kalkplumbat nicht; dagegen zeigt es einige andere Nachtheile gegenüber dem Bleisuperoxyd, indem zum Zwecke der Sauerstoffgewinnung aus bleisurem Kalk mehrere Operationen nöthig sind (Zersetzung des Calciumplumbats durch Kohlensäure oder kohlensaure Alkalien; Auswaschen der gewonnenen Lauge; Einfüllen des Zersetzungsproductes in den Entwickler; Ausschütten des Rückstandes von  $2\text{CaCO}_3 + \text{PbO}$  in den Regenerirofen). Gleichwohl dürfte der Gewinn aus den bei Verarbeitung des bleisuren Kalkes abfallenden Nebenproducten die Kosten der erwähnten Mehrarbeiten decken, wozu kommt, daß der nach Entfernung des Sauerstoffs verbleibende Rückstand leicht wieder in Calciumplumbat umzuwandeln ist, während Baryt nicht ebenso leicht wieder das Superoxyd liefert.

Es dürfte sonach das bleisäure Calcium be-rufen sein, als geeignetstes Mittel zur Gewinnung und Uebertragung des Sauerstoffs der Luft auch technische Verwendung zu finden.

Uebrigens hat die Darstellung des Calciumplumbats, wie die entsprechenden bleisuren Salze des Strontiums und Barhums auch wissenschaftliches Interesse. Namentlich wird hierdurch die Bierwerthigkeit des Bleis, welche das periodische System Mendelejeff's (vergl. Jahrb. 23. Jhrg. 1883 S. 271) annimmt, indem es die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Zinn und Blei in eine Gruppe einordnet, beträchtlich gestützt. Denn offenbar liegt den drei Plumbaten eine Bleisäure  $\text{H}_4\text{PbO}_4 = \text{Pb}^{\text{IV}}(\text{OH})_4$  zu Grunde. Da nun Frémy durch Auflösung von Bleisuperoxyd in Kalilauge und Krystallisirenlassen farblose

Krystalle von Kaliumplumbat erhielt, welche die Zusammensetzung  $K_2PbO_3 + 3H_2O$  besitzen, so muß man eine Orthobleisäure  $H_4PbO_4 = Pb(OH)_4$  und eine Metableisäure  $H_2PbO_3 = PbO(OH)_2$  annehmen, zu welchen beiden bereits verschiedene Salze bekannt sind, nämlich

Orthoplumbate:  $Ca_2PbO_4$  Calciumplumbat  
 $Sr_2PbO_4$  Strontiumplumbat  
 $Ba_2PbO_4$  Baryumplumbat  
 $Pb_2PbO_4$  Bleiplumbat (nach der gewöhnlichen Auffassung in der Mennige enthalten:  $Pb_3O_4$ , was Löwe bestreitet).

Metaplumbate:  $K_2PbO_3 + 3H_2O$  Kaliumplumbat Frémy's  
 $K_2PbO_3$  Kaliumplumbat Genth'er's  
 $PbPbO_3$  Bleiplumbat =  $Pb_2O_3$  Bleisessquioxid.

Es wäre also das Bleisuperoxyd durchaus ein Bleisäureanhydrid, ganz analog zu den anderen Dioxiden der Gruppe  $CO_2$ ,  $SiO_2$  und  $SnO_2$ . — Nachträglich sei bemerkt, daß das Calciumplumbat zu analytischer Verwendung geeignet zu sein scheint. So empfiehlt es W. Wasnik<sup>1)</sup> zur Aschenbestimmung von vegetabilischen Substanzen, Nahrungs- und Genußmitteln. Es befördert durch Sauerstoffabgabe bei mäßiger Erhitzung die Veraschung und wird alsdann durch 20 Minuten andauerndes Glühen im offenen Tiegel quantitativ regeneriert, so daß eine genaue Aschenbestimmung leicht ermöglicht ist. Allerdings bedürfen diese Angaben der Nachprüfung.

### Natrium.

Neßnatron. — Diejenige neuere Methode der Neßnatronfabrikation, welche sich in der Praxis am besten bewährt hat, ist die von Löwig (vergl. Jahrbuch 19. 1883. S. 335). Sie wird neuerdings auch auf Ammoniakfoda angewendet und liefert dabei ein viel reineres Neßnatron, als man es bei der Leblancsodafabrikation erhalten kann. Der von Löwig vorgeschlagene Ofen für die Neßnatronbearbeitung mit Eisenoxyd hat die in Fig. 16 wiedergegebene Einrichtung (D. R.-P. 41990).<sup>2)</sup> Eine

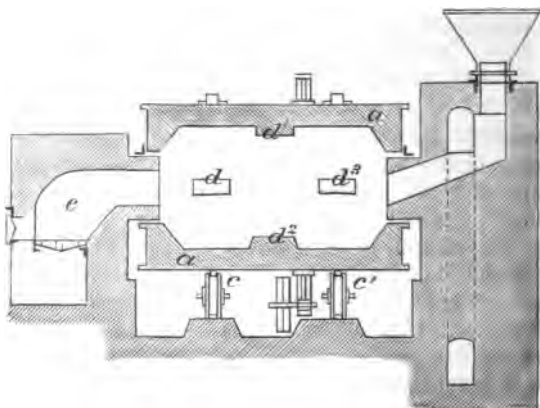
1) Chem. Centralbl. 61. 1. 1890. S. 795.

2) Chemiker-Ztg. 12. 1888. S. 357.



Mischung aus Eisenoxyd und doppeltkohlensaurem Natron, wie es sich beim Ammoniakproceß ergibt, wird im geschlossenen Ofen geglüht, so lange noch Kohlensäure und Ammoniak entweichen. Alsdann bringt man das noch heiße Gemisch in den eigentlichen Ausfälligungs-Ofen und erhitzt es hier bis zu der zur Austreibung der Kohlensäure der calcinirten Soda nöthigen Temperatur. Der Ofen *a* rotirt auf Rollen *cc'* und ist cylindrisch gestaltet. Die heißen Verbrennungsgase der Feuerung *e* durchstreichen ihn dabei. *d*, *d'*, *d''*, *d'''* sind Vorsprünge an der Innenseite des Ofens, welche den Zweck haben, das Gemisch bei der

Fig. 16.



Drehung des Ofens aus der überlagernden Atmosphäre von Kohlensäure heraus in die kohlensäurearmen Heizgase zu überführen. Hierdurch wird die Reaction wesentlich beschleunigt. Der chemische Verlauf des Proceßes ist bekanntlich der, daß sich Kohlensäure und Natriumferrit bildet. Die Reactionsmasse wird dann mit Wasser ausgelaugt, wobei sich das Natriumferrit in Eisenoxyd und Natronhydrat zerlegt, letzteres aber im Wasser auflöst:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$ . Vorzüge des Verfahrens sind erstens, daß man concentrirte Laugen (25—40° B) erhält und also an Eindampfkosten erspart; und zweitens, daß man das Eisenoxyd immer wieder zurückgewinnt, so daß es

nach der Trocknung von neuem zum gleichen Proceſſe verwendet werden kann. — Uebrigens hat ſich genau daſſelbe Verfahren mit denſelben Einrichtungen für Amerika E. Solvay patentiren laſſen (Amerikan. Pat. 362 677), während L. Mond und B. Hewitt das betreffende engliſche Patent haben (Engl. Patent 1974).<sup>1)</sup>

Interessant iſt das Verfahren von A. R. Bichney und Compagnie in Salindres, das Natrium in dünne Blätter zu verwandeln und ſo in den Handel zu bringen (D. R.-P. 34040). Rotirende Cylinder werden von kaltem Waſſer durchfloſſen und tauchen dabei in geſchmolzenes Natrium ein oder werden von demſelben überfloſſen. Das Natrium erſtarrt an den Cylindern ſofort und wird durch Abſtrichvorrichtungen abgehoben. Es fällt durch einen Trichter auf geriffelte Walzen, die es in kleine Stücke zertheilen.

Page der Soda-induſtrie. — Was zunächſt die deutſche Soda-induſtrie anbelangt, ſo leidet ſie ſchwer an den Folgen der Ueberproduktion. Nach 1873 betrug dieſelbe nur 42500 Tonnen, während ſie 1886 bereits wieder auf 140000 Tonnen geſtiegen war (für Soda von 100° berechnet).<sup>2)</sup> Während in den ſiebenziger Jahren über 40% des deutſchen Bedarfs vom Auslande gedeckt wurden, wanderten im Jahre 1886 etwa 12% von der Geſamtproduktion in's Ausland. Die Ammoniakſoda-fabriken (— Deutſchland liefert 44% von der Geſamtproduktion der Welt an Ammoniakſoda —) eröffneten, wie in anderen Ländern, ſo auch in Deutſchland einen Kampf auf Leben und Tod gegen die Leblancſoda-fabriken. Sie konnten das, weil ſie calcinirte Soda etwa 1½—2 Mark billiger pro 100 kg herſtellen können als die Leblanc-Fabriken. Nicht ſo erheblich iſt der Unterſchied für Kryſtallſoda, und für Natrium ſind die Fabriken nach Leblanc entſchieden im Vortheil. Trotzdem ſangen auch die Solvay'schen Fabriken Natrium herzuſtellen an, was auch in dieſem Artikel Ueberproduktion zur natürlichen Folge hatte. Gegenüber den Ammoniakſoda-fabriken hielten ſich die Leblancſoda-fabriken wegen der günſtigen Verwerthbarkeit ihrer Nebenprodukte Salzfäure und Chlorkalk. — Nach R. Haſenclaver<sup>3)</sup>

1) Chemiſ.-Ztg. 11. 1887. S. 679. — 12. 1888. S. 861.

2) Ebenda 11. 1887. S. 109.

3) Chemiſche Induſtrie 10. 1887. S. 290.

liefern die Ammoniakfodafabriken Deutschlands 75%, Frankreichs 60%, Oesterreichs 47% und Englands 22% von der Gesamtsodaproduktion dieser Länder. Die deutschen Solbawerke liegen in Wyhlen, Bernburg und Saaraßen; sie liefern bei weitem am meisten Ammoniakfoda. Weitere Ammoniakfodafabriken befinden sich in Grevenberg, Duisburg, Dieuze, Inowrazlaw, Nürnberg und Rothenfelde, während die Chemische Fabrik Budau, der Verein chemischer Fabriken in Mannheim und endlich Engelde und Krause in Trotha nach beiden Verfahren arbeiten. Keine Leblancfodafabriken sind in Schönebeck, Saarau, Heinrichshall, Heufeld, Hannover, Ludwigshafen und Stolberg. Wollen die Leblancfodafabriken concurrenzfähig bleiben, so müssen sie ihre Salzsäure besser verwerten und die Schwefelregeneration verbessern.

Auch die englische Sodaindustrie leidet, wie R. Gasenclever neuerdings mittheilt <sup>1)</sup> und das Jahrbuch schon früher (19. 1883. S. 357) berichtete, unter ähnlichen Uebelsständen.

Die Leblancsodaindustrie ist in heftigen Wettstreit mit dem Ammoniakfodaverfahren gekommen, bei welchem letzteres meist Sieger blieb. Die vermehrte Sodaproduktion in England kommt ausschließlich den Ammoniakfodafabriken zu Gute, welche von 10000 Tonnen im Jahre 1878 auf 110000 Tonnen Produktion im Jahre 1888 angewachsen sind. Die höchsten Preise erzielte die Soda in Frankreich, doch nimmt dort bereits der Verbrauch ab. Im Ganzen sind die Verhältnisse der Sodaindustrie nirgends besonders günstige und aussichtsvolle. — Nach Weldon (a. a. D.) wäre den Leblancfodafabrikanten damit zu helfen, daß sie Vertokereien mit Gewinnung der Destillationsprodukte einrichteten und dann die Sodaöfen mit Gasfeuerung betrieben. Aber da sind die hohen Anlagekosten denn doch in Anschlag zu bringen. Häufiger haben die Sodafabriken nach Leblanc sich auf die Potaschefabrikation gelegt, während sie die Soda nach dem Ammoniakverfahren gewinnen. Andere Fabriken schränkten den Betrieb ein und bildeten Nebenzweige der Leblancsodafabrikation entsprechend aus; so z. B. die Herstellung von Schwefelsäure. Da die Verwerthung des Chlors aus dem Rochsalz

1) Chemische Industrie 12. 1889. S. 431.

seitens der Ammoniakfabrikanten noch keine praktische Bedeutung gewonnen hat, so bietet die Erzeugung der Salzsäure als Nebenprodukt beim Leblanc'schen Verfahren einen wesentlichen Vortheil. Aber die gesteigerten Kohlenpreise müssen auf letztere Art der Sodafabrikation besonders ungünstig einwirken, weil man bei ihr doppelt so viel Kohlen braucht, wie beim Ammoniakverfahren. Wird endlich die Fabrikation von Salzsäure und Chlorpräparaten aus Chlormagnesium besser gelingen als bisher, so kommt die Leblancsodafabrikation wiederum in die üble Lage, ihre Salzsäure minder günstig verwerthen zu können, was dann der Ammoniak soda indirect zu Gute kommt. — Von größter Wichtigkeit für die Fabrikanten von Leblancsoda ist aber die endlich gelungene vollständige Wiedergewinnung des Schwefels der Rückstände durch das Verfahren von Chance, über welches weiter unten berichtet werden soll.

Leblancsoda. — Im Jahre 1885 wurde an A. Kayser, A. B. Young und J. Williams ein Verfahren zur directen Darstellung von Soda aus Sulfat patentirt. Ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Kohlen säure soll über das hoch erhitzte Sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) geleitet werden, wobei angeblich Soda und schweflige Säure entstehen:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2$ . Die Kohlen säure wäre also bei der Reaction selbst unbetheiligt soll aber als Verdünnungsmittel des Kohlenoxyds sowie zur Verhinderung der Bildung von Schwefelnatrium nothwendig sein (auf 1 Vol CO wenigstens 1 Vol  $\text{CO}_2$ ). Die schweflige Säure soll dann in mit Salz beschickten Hargreave-Cylindern zur Neubildung von Sulfat benutzt werden. Dieses Verfahren ist von W. Smith <sup>1)</sup> einem genauen Studium unterzogen worden, welches die Unbrauchbarkeit der Methode constatirte. Bei heller Rothgluth wirkt zwar CO auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , jedoch entsteht nur Natriumsulfid und Schwefelnatrium; auch muß Feuchtigkeit zugegen sein. Kieselsäure (etwa aus dem Material der Erhitzungsretorten) würde schweflige Säure freimachen, auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit die Bildung von Schwefelwasserstoff bedingen. Ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlen säure vermochte bei Gegenwart von Feuchtigkeit selbst in heller Rothgluth Sulfat nicht zu reduciren. Bildung von Natriumcarbonat

1) Chemil.-Ztg. 11. 1887. Rep. S. 34.

trat unter keiner Bedingung ein. — Einen neuen Proceß zur Darstellung von Soda aus Sulfat auf nassem Wege hat W. W. Stavelen angegeben.<sup>1)</sup> Eine Mischung von Natriumsulfatlösung und gelöschtem Kalk wird allmählich mit Kresol versetzt, wobei das Sulfat nahezu vollständig in Natriumkresylat verwandelt wird, während sich Gyps abscheidet:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_3 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})\text{CH}_3$ . Das Natriumkresylat löst sich im Wasser; leitet man Kohlensäure in diese Lösung, so scheidet sich das Kresol als obere Schicht aus, während Natriumcarbonat in Lösung geht:  $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})\text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Arbeit im Großen geschieht wie folgt. 558·8 kg frisch gebrannter Kalk werden gelöst und zu 1816—2043 Lit. Kalkmilch angerührt. Zu der kalt gewordenen Kalkmilch setzt man nach und nach rund 2000 kg = 1952 Lit. Kresol (destillierte Phenole von 190—250° Siedepunkt oder eine entsprechend größere Menge von Rohphenolen) zu. Es entstehen 3859—4086 Lit. einer Lösung von Calciumphenolat, welche man allmählich in die Sulfatlösung einfließen läßt. Letztere enthält 1511·3 kg Sulfat von 95% Reingehalt und befindet sich in einem mit Rührvorrichtung versehenen Kessel, in welchem sie erwärmt wird. Das Eintragen des Calciumphenylats soll 1—2 Stunden dauern; während dieser Zeit und dann noch eine Stunde länger muß das Rührwerk in Thätigkeit bleiben. Die Temperatur des Gemisches muß stets 30—40° C betragen. Es werden etwa 95% des Sulfats zerlegt, so daß man in der etwa 7627—8081 Lit. betragenden Flüssigkeitsmenge Natriumphenolate, entsprechend 1016 kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1952 Lit. Phenol, ferner 71·12 kg unverändertes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und endlich 1270 kg  $\text{CaSO}_4$  oder 1651 kg Gyps ( $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) hat. Nach erfolgtem Absetzen können 70—72% der Natriumphenylatlösung dekantirt werden; den Rückstand filtrirt man durch Filterpressen und wäscht das Calciumsulfat mit 2700—3200 Lit. Wasser nach. Das Waschwasser dient bei einer folgenden Arbeit zum Lösen des Sulfats. Die Lösung der Natriumphenolate kommt in Carbonisircylinder, in welchen man sie mit Kalkofengasen sättigt. Nach mehrstündigem Stehen haben sich die Phenole an der Ober-

1) Chemil.-Ztg. 13. 1889. S. 96.

fläche angesammelt und werden zu erneuter Verwendung für denselben Proceß abgezogen. Die Sodablösung wird eingedampft, wobei man Natriatron zugiebt. Letzteres bindet das noch zurückgehaltene Phenol (1%) zu nicht flüchtigem Phenolnatrium, welches man schließlich in der Mutterlauge der Soda zurückbehält und mit dieser wieder nutzbar machen kann.

Die Sodablösung läßt sich auch zu doppeltkohlensaurem Natrium verarbeiten, indem man sie bei  $34^{\circ}$  mit Sulfat sättigt und alsdann mit Kalkofengasen beladet. Der Zusatz von Sulfat verhindert die Bildung von Sesquicarbonat. Die Mutterlauge des ausgeschiedenen Bicarbonats giebt man zur nächsten Sodablösung, welche doppeltkohlensaures Natrium liefern soll, oder mischt sie der Natriumphenolatlösung vor der Carbonisirung zu.

Das einzige Abfallprodukt des Processes ist der Gyps, der vielleicht als Desinfectionspulver Verwendung finden würde oder sich auch mit Magnesit zu Bittersalz und Carbonat umsetzen ließe:  $\text{CaSO}_4 + \text{MgCO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4$ . Das Magnesiumsulfat müßte alsdann mit Kochsalz zu Chlormagnesium und Natriumsulfat verwandelt werden:  $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Sulfat gelangt wieder zur Verwendung im Sodaproceß, während man aus Chlormagnesium nach dem Verfahren von Bechney-Weldon Chlor darstellen könnte. Sollte man diese Verwerthung des Calciumsulfats bezwecken, so empfiehlt es sich, statt des Kalks gebrannten Dolomit ( $\text{MgO} + \text{CaO}$ ) zum Sodaproceß zu verwenden, da man alsdann als Niederschlag nicht Gyps, sondern direct  $\text{MgSO}_4 + \text{CaCO}_3$  erhalten würde.

Schließlich ist Stavelen der Ansicht, daß sich sein Verfahren auch sehr wohl zur Aufarbeitung der Ablaugen von der Leblancsodafabrikation eignet, welche Natriumsulfat oder Natriumsulfid enthalten; mit letzterem vollzieht sich die Reaction noch leichter als mit ersterem.

Rückstände der Leblancsodafabrikation. — Die Mutterlauge der Rohsoda will L. D. Owen durch Erhitzen mit Bleioryd von dem Schwefel befreien (Engl. Pat. 259) indem letzterer sich als Bleisulfid abscheidet. Das Bleisulfid soll auch etwa in der Mutterlauge enthaltenes Eisen mit niederreißen. Die über dem Niederschlag verbleibende klare Lösung wird abgezogen und bis zur Krystallisation der Soda concentrirt; die Mutterlauge dieser Krystalle ist Natronlauge,

aus der man durch Eindampfen das feste Natrium erhält. J. F. Chance (Engl. Pat. 5920) will dagegen die Sodaröhlungen mit einer Mischung aus Eisen, Eisenhyperoxyd und Kalzhydrat oder Eisen, Eisencarbonat und Calciumcarbonat (erhalten durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit Kalk oder einem Gemisch von Kalk und kohlensaurem Kalk) versehen, wobei sich unlösliches Eisensulfid ausscheidet. Soda und Natrium bleiben in Lösung. J. P. E. de Palande (D. R.-P. 41991) will Zinkoxyd zur Entschwefelung der schwefelhaltigen Ablaugen benutzen, was nicht neu ist, aber leicht ein zinkhaltiges Natrium liefert. T. T. Mathieson und J. Pawliczek reinigen die Rohsoda selbst, so lange sie noch heiß ist, indem sie auf dieselbe Dampf von 333—500° C strömen lassen (Engl. Pat. 5456), wobei die Cyanide unter Ammoniakentwicklung zersetzt werden. Dann steigern sie die Temperatur auf 555 bis 666·67° C, wobei die Sulfide sich zerlegen und der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entweicht. F. S. Newall will die frischen Sodarückstände mit Wasser vermischen und dann mit Schwefelwasserstoff in innige Berührung bringen (Engl. Pat. 3933), wobei sich Calciumsulfhydrat  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  bildet. Die Lösung desselben soll dann in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Apparate durch eine Lösung von Calciummagnesiumchlorid zersetzt werden, wobei Schwefelwasserstoff frei wird, Magnesia ausfällt und Chlorcalcium in Lösung bleibt:  $\text{Ca}(\text{SH})_2 + \text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaCl}_2 + \text{MgO} + 2\text{H}_2\text{S}$ .<sup>1)</sup>

Von größter Wichtigkeit für die Leblancsodafabrikation ist, wie schon erwähnt, die Thatsache, daß es endlich gelungen ist, den Schwefel der Sodarückstände völlig wiederzugewinnen, und zwar ist der Erfinder dieses Verfahrens A. Chance, Sodafabrikant in Oldbury bei Birmingham.<sup>2)</sup> Derselbe verwandelt das unlösliche Schwefelcalcium der Rückstände in Calciumhydrogensulfid, zersetzt dasselbe mit Kohlensäure und verbrennt den hierbei sich entwickelnden Schwefelwasserstoff bei beschränkter Luftzuführung zu Wasser und Schwefel (vergl. auch Jahrb. 19. 1883. S. 347). Der erste Theil des Verfahrens

1) Chemil.-Ztg. 10. 1886. S. 585. 1000. 1242. — 11. 1887. S. 1126. — 12. 1888. S. 252.

2) Chemische Industrie 12. 1889. S. 431.

von Chance ist identisch mit dem deutschen Patente 23142 von E. Dpl (vergl. Jahrb. 19. 1883. S. 349). Man leitet auf die in Wasser suspendirten Sodarückstände Kohlensäure in solchen Mengen, als der entwickelte Schwefelwasserstoff von noch vorhandenem Schwefelcalcium aufgenommen werden kann. Es entsteht lösliches Calciumhydrogulfid, aus welchem Dpl den Schwefelwasserstoff durch Wasserdampf, Chance dagegen durch Kohlensäure ausscheidet. Die Gewinnung des Schwefelwasserstoffs aus Sodarückständen durch Wasserdampf ist an E. Dpl und H. v. Miller patentirt worden (D. R.-P. 28067) und wird in folgender Weise ausgeführt, wobei Fig. 17 zu vergleichen ist. Die Sodarückstände gelangen in den Mischapparat A, werden hier mit Wasser aufgeschwämmt und dann nach B und C überführt, wo die Sättigung mit Schwefelwasserstoff erfolgt: (1.)  $\text{CaS} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ca}(\text{HS})_2$ . Der mit Dampfmantel versehene Cylinder D dient zum Vorwärmen der Calciumhydrogulfidlauge, während E, F und G die Zersetzung der vorgewärmten Lauge aus D mittels Wasserdampf ermöglichen: (2.)  $\text{Ca}(\text{HS})_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\text{S} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Der Dampf tritt in G ein, durchstreicht dasselbe oberhalb der Flüssigkeit und geht dann in gleicher Weise weiter nach F und E. Der entwickelte Schwefelwasserstoff nebst dem überschüssigen Dampf geht dann in den Mantel des Vorwärmers D und giebt hier seine Wärme an die im inneren Cylinder enthaltene Flüssigkeit ab. Die Gase aus dem Mantel des Vorwärmers gehen in den Röhrenkühler H, in welchem sich der Wasserdampf verdichtet. Oben entweicht der Schwefelwasserstoff und durchstreicht nun die Absorptionsgefäße C und B. Diese Gefäße müssen mit Wasser gekühlt werden, da bei der Absorption des Schwefelwasserstoffs Wärme frei wird. Nur die Hälfte des gewonnenen Schwefelwasserstoffs wird (wie Gleichungen 1 und 2 zeigen) hier verbraucht; die andere Hälfte entweicht und kann zur Schwefelregenerirung dienen oder sonst nutzbar gemacht, z. B. zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden:  $\text{H}_2\text{S} + 4 \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ . Das Verfahren hat einen sehr wesentlichen Fehler: die Zersetzung der Calciumsulfhydratlauge mit Wasserdampf geht nur so lange glatt vor sich, als die Lauge noch reich an  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  ist; mit fortschreitender Zersetzung verlangsamt sich auch die Einwirkung des Wasser-



dampfes, so daß der effective Verbrauch an Kohlen zur Dampferzeugung fast 90 mal so groß ausfiel als der aus thermo-

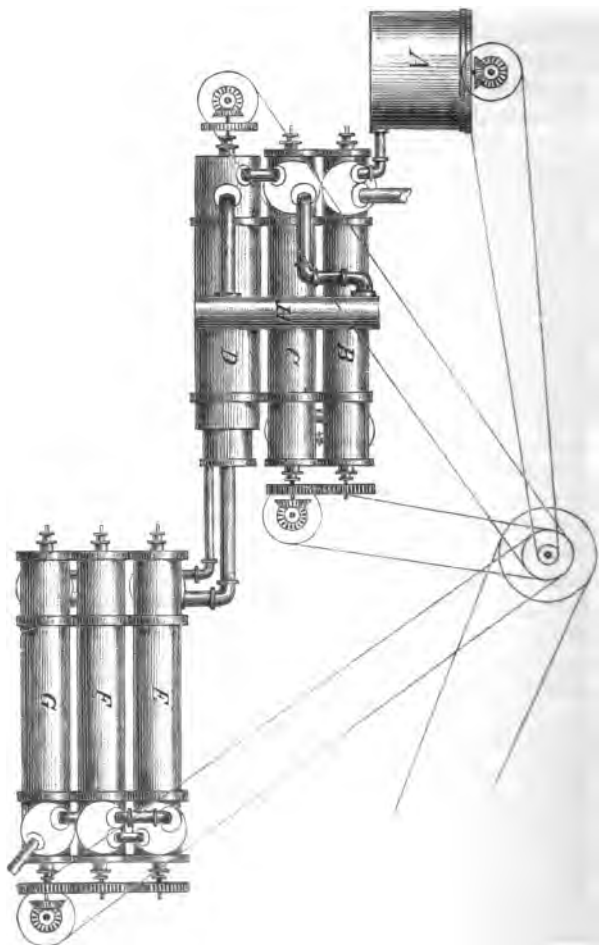


Fig. 17.

chemischen Gründen erwartete. Bemerkt sei noch, daß sämtliche Cylinder des Apparats, wie auch aus der Zeichnung ersichtlich, mit

Nährwert versehen sind. Nach B. Deutecom und F. Rothe<sup>1)</sup> ist ein wesentlicher Uebelstand beim Miller-Dpl'schen Verfahren der langsame Verlauf der chemischen Reaction. Auch ist das beim Proceß ausgeschiedene Kalkhydrat zur Chlorkalkfabrikation und zur Darstellung von Nagnatron aus Soda ungeeignet.

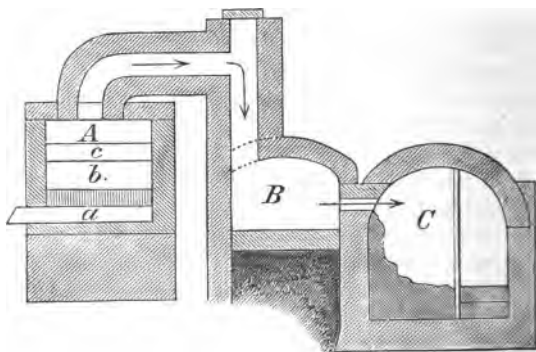
Das Verfahren von A. M. Chance beruht auf alleiniger Benutzung der Kohlensäure, sowohl zur Bildung des Sulfhydrats, wie zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs, und gründet sich auf die beiden folgenden Reactionen:  $2\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{HS})_2$ ;  $\text{Ca}(\text{HS})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$ . Die Ausführung des Verfahrens geschieht wie folgt.<sup>2)</sup> Die Sodarückstände werden zunächst mit Wasser angerührt und dann in eine Reihe von Cylindern gefüllt, welche durch Röhren mit einander verbunden sind. Durch dieselben werden Kalkofengase mit 26—30% Kohlensäuregehalt durchgepumpt. Im ersten Cylinder sättigt die Kohlensäure zunächst den freien Kalk, dann verwandelt sie das Sulfid in das Sulfhydrat, schließlich entbindet sie aus letzterem Schwefelwasserstoff, den sie in die folgenden Cylinder drängt. Hier findet nun Absorption desselben durch das Schwefelcalcium statt, welche zur Bildung von neuem Sulfhydrat führt:  $\text{CaS} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ca}(\text{HS})_2$ . Auf solche Weise erklärt es sich, daß zunächst längere Zeit weder Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff aus dem letzten (meist siebenten) Cylinder austreten. Erst wenn der ganze Apparat mehr und mehr mit überschüssiger Kohlensäure sich füllt, tritt genug Schwefelwasserstoff auf, um die entweichenden Gase im Gasometer sammeln zu können. Nimmt der Gehalt des Gases an  $\text{H}_2\text{S}$  wieder ab, so unterbricht man den Zutritt der Gase zum Gasometer, entleert den ersten, nunmehr völlig entschwefelten Cylinder und beschickt ihn von neuem, worauf der Proceß von vorn beginnt. Die Entschwefelung ist so vollständig, daß das Filtrat vom Calciumcarbonat des entschwefelten Rückstandes mit Bleizuckerlösung nicht die geringste Bräunung mehr ergibt. Uebrigens enthält der Kalkschlamm noch 2.5 bis 3% saures Natroncarbonat und ist daher geeignet zur Benutzung

1) Chem. Industrie 13. 1890. S. 25.

2) Ebenda 11. 1888. S. 288.

beim Sodaschmelzen, kann aber auch zur Cementfabrikation benutzt werden. Im Allgemeinen wird sich jedoch das bei Miller und Opl gewonnene Kalkhydrat besser verwerthen lassen, als das Calciumcarbonat des Processes von Chance. Noch ist zu bemerken, daß das Gasometer nicht mit Wasser abgesperrt sein darf, da sich hierin Schwefelwasserstoff lösen wurde; vielmehr läßt man über dem Wasser eine Schicht hochsiedendes Steinkohlentheeröl schwimmen, welche das Gas vor Berührung mit dem Wasser schützt.

Fig. 18.



Die Gewinnung des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff führt man nach Chance mit Hülfe des Verfahrens von C. F. Claus <sup>1)</sup> durch, welches einige Verbesserungen erfahren hat. Vermischt man nämlich ein Molekül Schwefelwasserstoff oder rund 34 Gewichtstheile davon mit 1 Atom oder rund 16 Gwthl. Sauerstoff und leitet das Gasgemisch durch eine Schicht von rothglühendem Eisenoxyd, so tritt Umsetzung zu Wasser und Schwefel ein:  $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ . Durch die bei der Reaction entwickelte Wärme bleibt das Eisenoxyd auch ohne weitere Wärmezufuhr glühend und erleidet dabei keinerlei Veränderung. Es kann aber auch durch andere Oxyde oder indifferente Stoffe ersetzt werden. Chance verwendet einen

1) Chem. Ind. 6. 1883. S. 232.

Ofen von der folgenden Einrichtung (Fig. 18). Die Gase treten bei a unter den Kofst des kreisrunden Ofens A, welcher mit feuerfesten Steinen geflütert ist. Hier durchstreichen sie erst eine Schicht Ziegelbroden b, dann das Eisenoxyd c, die Reactionsprodukte entweichen in die Kammer B, welche aus Ziegelsteinen gemauert ist, dann in die größere Kammer C. Durch die Reactionswärme wird B alsbald so heiß, daß hier der Schwefel schmilzt und vom Boden der Kammer abgelassen werden kann, während in C sich hauptsächlich Schwefelblumen niederschlagen. Im hinteren Theile von C soll sich der Wasserdampf verdichten. Die entweichenden Gase müssen auf  $H_2S$  geprüft werden, ehe sie in die freie Luft gelassen werden. Da der Erfolg des Verfahrens von dem richtigen Verhältnisse zwischen Schwefelwasserstoff und Sauerstoff abhängt, so ist das Verfahren auch nicht ohne praktische Schwierigkeiten, welche in dessen Chance gelöst zu haben scheint.

Auch die Verarbeitung des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure ist durch Chance erfolgreich durchgeführt worden. Der Gehalt seiner Gase an Schwefelwasserstoff beträgt 32 — 34 %; die bei der Verbrennung derselben erzeugte Wärme genügt zum Betriebe des Gloverthurmes und zur Concentration einer beträchtlichen Kammer säuremenge. 90% des in dem Schwefelwasserstoff enthaltenen Schwefels erhält man als Schwefelsäure wieder. Die gewonnene Schwefelsäure ist sehr rein und fast farblos; sie ist arsenfrei und enthält nur Spuren von Eisen. Falls alle europäischen Sodafabrikanten den Schwefel der Rückstände als solchen regenerirten, müßte der sicilianischen Schwefelindustrie ein bemerklicher Schaden entstehen; immerhin ist im Auge zu behalten, was mit dem Schwefel geschehen soll, da z. B. England bloß 32000 Tonnen Schwefel importirt, aber aus den Sodarückständen 180000 Tonnen Schwefel wiedergewinnen könnte. Für Deutschland läßt sich bei Einführung der Schwefelregenerirung nach Chance schon deshalb nicht der gleiche Erfolg erreichen wie in England, weil bei uns zwar der Schwefel nicht theurer, aber die Kohlen doppelt so theuer sind wie jenseits des Kanals.

Ammoniak soda. — Ueber die chemischen Vorgänge beim Ammoniak sodaproceß und die technische Ausführung desselben hat H. Schreiber an zwei verschiedenen

dampfes, so daß der effective Verbrauch an Kohlen zur Dampferzeugung fast 90 mal so groß ausfiel als der aus thermo-

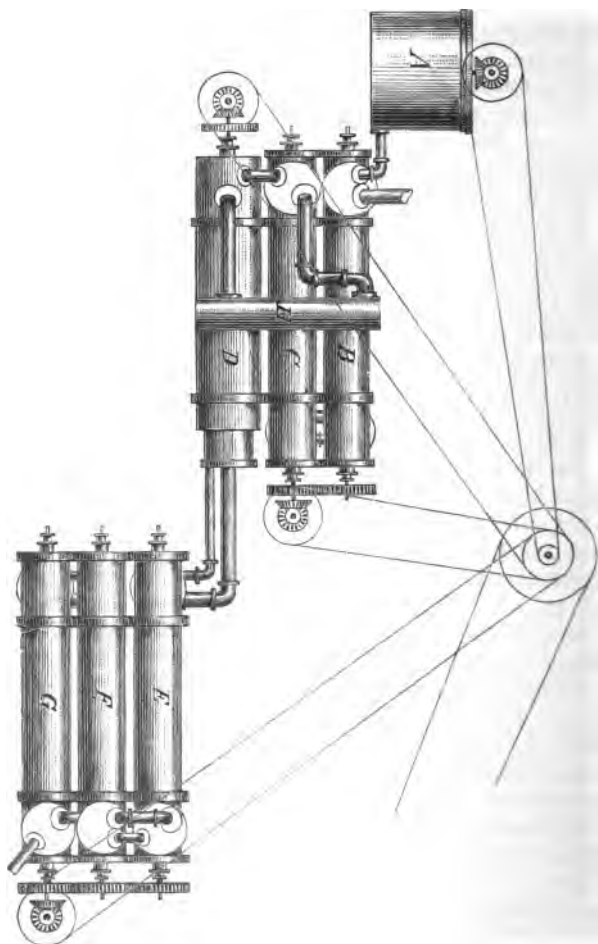


Fig. 17.

chemischen Gründen erwartete. Bemerkt sei noch, daß sämtliche Cylinder des Apparats, wie auch aus der Zeichnung ersichtlich, mit

Nährwert versehen sind. Nach B. Deutecom und F. Rothe <sup>1)</sup> ist ein wesentlicher Uebelstand beim Miller-Opl'schen Verfahren der langsame Verlauf der chemischen Reaction. Auch ist das beim Proceß ausgeschiedene Kalzhydrat zur Chlorkalkfabrikation und zur Darstellung von Aëgnatron aus Soda ungeeignet.

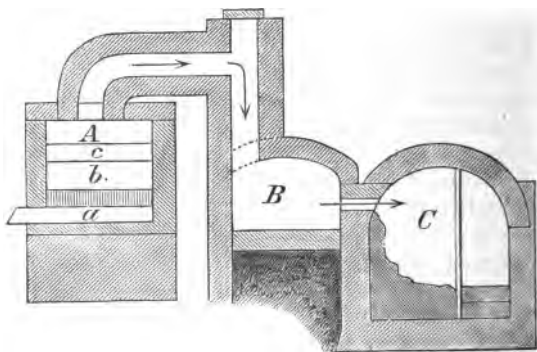
Das Verfahren von A. M. Chance beruht auf alleiniger Benutzung der Kohlensäure, sowohl zur Bildung des Sulfhydrats, wie zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs, und gründet sich auf die beiden folgenden Reactionen:  $2\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{HS})_2$ ;  $\text{Ca}(\text{HS})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$ . Die Ausführung des Verfahrens geschieht wie folgt.<sup>2)</sup> Die Sodarückstände werden zunächst mit Wasser angerührt und dann in eine Reihe von Cylindern gefüllt, welche durch Röhren mit einander verbunden sind. Durch dieselben werden Kalkofengase mit 26—30% Kohlensäuregehalt durchgepumpt. Im ersten Cylinder sättigt die Kohlensäure zunächst den freien Kalk, dann verwandelt sie das Sulfid in das Sulfhydrat, schließlich entbindet sie aus letzterem Schwefelwasserstoff, den sie in die folgenden Cylinder drängt. Hier findet nun Absorption desselben durch das Schwefelcalcium statt, welche zur Bildung von neuem Sulfhydrat führt:  $\text{CaS} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ca}(\text{HS})_2$ . Auf solche Weise erklärt es sich, daß zunächst längere Zeit weder Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff aus dem letzten (meist siebenten) Cylinder austreten. Erst wenn der ganze Apparat mehr und mehr mit überschüssiger Kohlensäure sich füllt, tritt genug Schwefelwasserstoff auf, um die entweichenden Gase im Gasometer sammeln zu können. Nimmt der Gehalt des Gases an  $\text{H}_2\text{S}$  wieder ab, so unterbricht man den Zutritt der Gase zum Gasometer, entleert den ersten, nunmehr völlig entschwefelten Cylinder und beschickt ihn von neuem, worauf der Proceß von vorn beginnt. Die Entschwefelung ist so vollständig, daß das Filtrat vom Calciumcarbonat des entschwefelten Rückstandes mit Bleizuckerlösung nicht die geringste Bräunung mehr ergiebt. Uebrigens enthält der Kalkschlamm noch 2.5 bis 3% saures Natroncarbonat und ist daher geeignet zur Benutzung

1) Chem. Industrie 13. 1890. S. 25.

2) Ebenda 11. 1888. S. 288.

beim Sodaschmelzen, kann aber auch zur Cementfabrikation benutzt werden. Im Allgemeinen wird sich jedoch das bei Miller und Opl gewonnene Kalkhydrat besser verwerthen lassen, als das Calciumcarbonat des Processes von Chance. Noch ist zu bemerken, daß das Gasometer nicht mit Wasser abgesperrt sein darf, da sich hierin Schwefelwasserstoff lösen wurde; vielmehr läßt man über dem Wasser eine Schicht hochsiedendes Steinkohlentheeröl schwimmen, welche das Gas vor Berührung mit dem Wasser schützt.

Fig. 18.



Die Gewinnung des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff führt man nach Chance mit Hilfe des Verfahrens von C. F. Claus <sup>1)</sup> durch, welches einige Verbesserungen erfahren hat. Vermischt man nämlich ein Molekül Schwefelwasserstoff oder rund 34 Gewichtstheile davon mit 1 Atom oder rund 16 Gwthl. Sauerstoff und leitet das Gasgemisch durch eine Schicht von rothglühendem Eisenoxyd, so tritt Umsetzung zu Wasser und Schwefel ein:  $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ . Durch die bei der Reaction entwickelte Wärme bleibt das Eisenoxyd auch ohne weitere Wärmezufuhr glühend und erleidet dabei keinerlei Veränderung. Es kann aber auch durch andere Oxyde oder indifferente Stoffe ersetzt werden. Chance verwendet einen

1) Chem. Ind. 6. 1883. S. 232.

Ofen von der folgenden Einrichtung (Fig. 18). Die Gase treten bei a unter den Kof des kreisrunden Ofens A, welcher mit feuerfesten Steinen gefüttert ist. Hier durchstreichen sie erst eine Schicht Ziegelbroden b, dann das Eisenoxyd c, die Reactionsprodukte entweichen in die Kammer B, welche aus Ziegelsteinen gemauert ist, dann in die größere Kammer C. Durch die Reactionswärme wird B alsbald so heiß, daß hier der Schwefel schmilzt und vom Boden der Kammer abgelassen werden kann, während in C sich hauptsächlich Schwefelblumen niederschlagen. Im hinteren Theile von C soll sich der Wasserdampf verdichten. Die entweichenden Gase müssen auf  $H_2S$  geprüft werden, ehe sie in die freie Luft gelassen werden. Da der Erfolg des Verfahrens von dem richtigen Verhältnisse zwischen Schwefelwasserstoff und Sauerstoff abhängt, so ist das Verfahren auch nicht ohne praktische Schwierigkeiten, welche in dessen Chance gelöst zu haben scheint.

Auch die Verarbeitung des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure ist durch Chance erfolgreich durchgeführt worden. Der Gehalt seiner Gase an Schwefelwasserstoff beträgt 32 — 34 %; die bei der Verbrennung derselben erzeugte Wärme genügt zum Betriebe des Gloverthurmes und zur Concentration einer beträchtlichen Kammer säuremenge. 90% des in dem Schwefelwasserstoff enthaltenen Schwefels erhält man als Schwefelsäure wieder. Die gewonnene Schwefelsäure ist sehr rein und fast farblos; sie ist arsenfrei und enthält nur Spuren von Eisen. Falls alle europäischen Sodafabrikanten den Schwefel der Rückstände als solchen regenerirten, müßte der sicilianischen Schwefelindustrie ein bemerklicher Schaden entstehen; immerhin ist im Auge zu behalten, was mit dem Schwefel geschehen soll, da z. B. England bloß 32000 Tonnen Schwefel importirt, aber aus den Sodarückständen 180000 Tonnen Schwefel wiedergewinnen könnte. Für Deutschland läßt sich bei Einführung der Schwefelregenerirung nach Chance schon deshalb nicht der gleiche Erfolg erreichen wie in England, weil bei uns zwar der Schwefel nicht theurer, aber die Kohlen doppelt so theuer sind wie jenseits des Kanals.

Ammoniak soda. — Ueber die chemischen Vorgänge beim Ammoniak sodaproceß und die technische Ausführung desselben hat H. Schreib an zwei verschiedenen



Stellen<sup>1)</sup> höchst interessante und umfangliche Abhandlungen veröffentlicht, auf welche wir leider hier nur kurz eingehen können. Die ersten Veröffentlichungen über den Ammoniakfodaproceß rühren von Dhar und Hemming her und geschahen in den Jahren 1838—1840. An den chemischen Grundlagen des Processes ist seitdem nichts geändert worden, wohl aber erhielt das Verfahren erst gegen 1860 seine technische Ausbildung, hauptsächlich durch Solvay, doch auch durch Honigmann. Man kann zwei Klassen von Ammoniakfodafabriken unterscheiden, solche die nach Solvay mit continuirlich wirkenden Apparaten arbeiten, und solche die wie Honigmann einfache intermittierend wirkende Apparate benutzen. Der Ammoniakfodaproceß selbst zerfällt in folgende Einzeloperationen: 1) Kalkbrennen, wobei die Kohlen säure erzeugt wird; 2) Herstellung einer ammoniakalischen Salzlösung; 3) Carbonisirung der letzteren, wobei das Natriumcarbonat ausfällt; 4) Filtration und Centrifugirung des Bicarbonats; 5) Calciniren des Bicarbonats zu Natriumcarbonat; 6) Regenerirung des Ammoniaks aus den Salmiaklaugen; 7) Verarbeitung der Endlaugen. — Die eigentliche chemische Reaction beim Ammoniakfodaproceß läßt sich am besten durch folgende Gleichung wiedergeben:  $\text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Auf 100 Gwthl. Soda brennt man im allgemeinen 200 bis 250 Gwthl. Kalkstein (theoretisch wären nur 100 von 95% nöthig) in möglichst großen, hohen Schachtöfen mit kleiner Flamme; nur wenn der Kalk möglichst rein sein soll, sind solche mit großer Flamme zu verwenden. Die Kohlen säure wird aus einem ringförmigen Kanal, der um die Gicht läuft, durch eine Luftpumpe abgesaugt; sie enthält durchschnittlich 33%  $\text{CO}_2$ . Die ammoniakalische Salzlösung erhält man, indem man in eine concentrirte Kochsalzlösung oder natürliche Soole Ammoniakgas einleitet. Die Lösungs- und Sättigungsgefäße besitzen einen Filterboden, so daß die gesättigte Lösung erst filtrirt, ehe sie in den Carbonisator gelangt. Da Kochsalz (Steinsalz), Kalk- und Magnesiumsalze enthält, die bei Sättigung der Lösung mit Ammoniak Fällung geben und hierdurch Ver-

1) Zeitschrift für angewandte Chemie 1888. S. 283. — Chemiker-Ztg. 14. 1890. S. 489.

stopfungen des Filters herbeiführen würden, thut man gut, die Salzlösung zuerst zum Auswaschen der aus dem Carbonisator entweichenden ammoniakhaltigen Gase zu benutzen, wobei jene Unreinigkeiten gefällt werden. Die ammoniakalische Salzlösung aus den Vöselästen enthält bei 0.5—1%  $\text{NH}_3$ , im Liter etwa 290—300 g Salz; man läßt sie in einen Colonnenapparat oben einfließen, in welchen von unten her Ammoniakdämpfe eintreten. Hierbei sättigt sie sich völlig mit Ammoniak, was aber eine Ausscheidung von Salz zur Folge hätte, wenn nicht mit dem Ammoniak gleichzeitig Wasserdampf in die Colonne gelangte. Um schließlich die aus der Colonne kommende und vielleicht durch condensirten Wasserdampf zu stark verdünnte Salzlösung wieder mit Kochsalz zu sättigen, läßt man sie nochmals durch ein mit Salz gefülltes Gefäß laufen. Aus diesem Gefäß geht sie in Montejuß, um von hier nach Bedarf in den Carbonisator befördert zu werden. Die Lösung enthält 50—70 g Ammoniak (als Grenzwerthe) im Liter; für viele Verhältnisse am günstigsten ist eine Lösung von 65 g  $\text{NH}_3$  + 270 g  $\text{NaCl}$  pro Liter. Die Carbonisatoren sind cylindrische Gefäße mit konischem Boden; kurz über der tiefsten Stelle des Bodens mündet das Kohlensäurerohr aus. Wo Regel und Cylinder zusammenstoßen, ist ein Siebboden eingelegt, welcher die Vertheilung der Kohlensäure in der Flüssigkeit begünstigt. Drei Carbonisatoren werden in der Regel zu einem System verbunden, dergestalt daß die Gase des ersten in den zweiten und die des zweiten in den dritten Absorber gelangen. Die Kohlensäure wird in die ammoniakalische Soole gepreßt; die Reaction beginnt und zieht Erwärmung nach sich. Um letztere unschädlich zu machen, überrieselt man die Carbonisatoren mit Wasser, doch so, daß während der Arbeit 40° im Innern des Apparates bleiben; erst gegen das Ende hin kühlt man bis höchstens 10° ab. Die Dauer der Carbonisation ist verschieden; es wirken hierbei Ammoniakgehalt der Lösung, Einrichtung des Apparats, Schnelligkeit des Kohlensäurestromes und Reinheit der Kohlensäure mit. Mit reiner Kohlensäure kann man die Umsetzung weiter treiben, als mit verdünnter, und die Carbonisationsdauer verkürzen; man benutzt sie aber erst zum Schlusse der Carbonisation. — Die aus den Absorbern entweichenden Gase werden durch die in den Betrieb gehende Soole oder das Löswasser für Kochsalz

geleitet, an welches sie noch ihr Ammoniak abgeben; oder man leitet die Gase in die Colonne, in welche das von der Destillation stammende Ammoniak eintritt, während sie von Soole durchflossen wird. — Das Bicarbonat, welches sich im Carbonisator ausgeschieden hat, wird durch Filtration von der Mutterlauge geschieden. Die Filtergefäße sind aus Gußeisen oder Holz gearbeitet und besitzen einen mit Tuch bedeckten Siebboden oder zwei Siebböden mit zwischenlagernder Filterschicht von zu unterst Kalkstein, darüber grobem weißen Sand. Die Flüssigkeit wird durch Montejus abgesaugt und nach den Destillationskesseln befördert. Der Filterrückstand wird zusammengebrückt und dann ausgewaschen. — Das Bicarbonat wird meist calcinirt, selten durch Kochen mit Wasser zerlegt. Es ist bei Einrichtung des Calcinirofens darauf Rücksicht zu nehmen, daß im Bicarbonat noch Ammonsalz enthalten ist und daß man Ammoniak wie Kohlensäure möglichst frei von Rauchgasen erhalten will. Weiter muß bedacht werden, daß das Bicarbonat zusammenbäckt und dann leicht Verstopfungen des Ofens herbeiführt. Auf 100 Theile Soda braucht man zum Calciniren rund 15 Theile Koks. Die calcinirte Soda bildet Stücke, welche am besten auf Gruson'schen Excelsiormühlen gemahlen werden. Will man die calcinirte in Krystallsoda umwandeln, so muß man, um gute Krystalle zu erhalten, nach Schreib  $2\frac{1}{2}\%$  Natriumsulfat mit auflösen. — Die Mutterlauge und das Waschwasser des Bicarbonats enthalten Ammoniumcarbonat und -chlorid. Ersteres verjagt man schon durch Kochen der Flüssigkeit sehr vollständig, letzteres muß durch Zusatz von Kalkmilch unter Entbindung von Ammoniak zerlegt werden. Die Schwierigkeit bei dem Prozesse liegt in dem Kalkschlamm, der sich bildet. Das Ammoniak wird durch Destillation übergetrieben; da es aber noch mit zuviel Wasserdämpfen gemischt ist, läßt man es erst durch einen am Destillationsapparat angebrachten Rückflußkühler gehen. So erhält man möglichst trockenes Ammoniak, welches in einer Colonne von der entgegenlaufenden Salzlösung absorbiert wird. Die Dauer der Destillation ist verschieden, im allgemeinen von der Füllung bis zur Entleerung des Apparates 10 — 16 Stunden. Der Kalkzusatz beträgt pro 100 Theile Soda etwa 80 Theile Kalk (von 90 %). — Die Ablaugen der Destillirgefäße

halten gewöhnlich etwa 150 g Salze pro 1 Lit., etwa zu gleichen Theilen Kochsalz und Chlorcalcium. Die Verwendung dieser Ablaugen ist der kritische Punkt der Ammoniakfodasfabriken. Bisher hat man aus ihnen Chlor oder Salzsäure zu gewinnen gesucht, was noch nicht Erfolg gehabt hat. In der Fabrik zu Salzufen (Pippe = Detmold) wird aus den Ablaugen durch Schwefelsäure oder saures Natriumsulfat Gyps ausgefällt; derselbe dient als Anstrichfarbe für Cartons, welche die mit der Ammoniakfodasfabrik combinirte Reisstärkesfabrik in großen Massen verbraucht. Die vom Gyps abfließende saure Flüssigkeit wird in der Stärkesfabrik zum Abstumpfen alkalischer Laugen benutzt, obschon sie die Salzsäure in sehr großer Verdünnung enthält.

Für einen nutzbringenden Betrieb der Ammoniakfodasfabrikation ist in erster Linie der Preis des Kochsalzes maßgebend; erst in zweiter Linie kommt der Kalkstein und in dritter das Feuerungsmaterial in Frage. Weiter ist auf die Concentration und Sättigung der Lösungen während des Betriebes selbst sehr viel Werth zu legen. Bei concentrirter Kochsalzlösung erfolgt Ausfällung von Natriumbicarbonat unter den verschiedensten Sättigungsgraden mit Ammoniak, aber die Ausnutzung des Kochsalzes ist eine verschiedene. Die Praxis verlangt natürlich eine möglichst starke Ausnutzung des Salzes; vollständige Umsetzung ist indessen nicht möglich. Im günstigsten Falle gehen  $\frac{1}{3}$  des Natriums in den Bicarbonatniederschlag, der Rest bleibt als Kochsalz im Gemisch mit Ammoniumbicarbonat in der Mutterlauge. Bei niedrigem Ammoniakgehalt der Salzlösung vollzieht sich die Carbonisation schnell, die Ausbeute ist jedoch gering, viel Kochsalz geht verloren und bedeutende Flüssigkeitsmengen müssen destillirt werden. Bei hohem Ammoniakgehalt ist die Ausbeute gut und der Salzverlust gering; aber die Carbonisation dauert lange und der Betrieb ist schwieriger. Für die meisten Fälle geeignet sind Lösungen mit 6.3 bis 6.6% Ammoniak und 27.4—27.3% Kochsalz; der Grad der Umsetzung beträgt bei ihnen etwa 62—63%. Jedenfalls müssen Verfahren erfunden werden, welche eine möglichste Ersparniß an Salz zulassen. Man muß ferner stets auf eine an Salzen möglichst gesättigte Lösung hinarbeiten, um dadurch das Bicarbonat möglichst unlöslich zu machen. Aber es ist nicht möglich,

eine ammoniakalische Kochsalzlösung von vornherein so stark mit Salz zu sättigen, daß nach Schluß der Carbonisation eine an Salzen gesättigte Lösung vorhanden ist. Schreib verfährt deshalb so, daß er der zu carbonisirenden Lösung von Anfang an Ammoniak im Ueberschuß zugiebt und dann während der Carbonisation der Lösung festes Kochsalz in einer dem Ammoniaküberschuß entsprechenden Menge zusetzt. In dem Maße, wie das Bicarbonat sich ausscheidet, löst sich das Kochsalz wieder auf. Auch bleibt die Lösung stets concentrirt, was die Carbonisation sehr begünstigt.

Die Einrichtung, welche Schreib anwendet, ist in Fig. 19 wiedergegeben (D. R.-P. 36093).<sup>1)</sup> Mit dem Carbonisator A ist der mit festem Kochsalz gefüllte Behälter B in Verbindung gesetzt. Sind die Hähne v und v' geöffniet, so tritt in Folge des von C aus geschehenden Kohlen säureeintritts ein Kreislauf in A und B ein, wie ihn die Pfeile andeuten. In dem Maße, wie Natriumbicarbonat ausfällt, löst sich Kochsalz auf und setzt sich mit dem Ammoniumbicarbonat von neuem um. Die Mutterlauge soll alsdann unter Umrühren und Erwärmen mit Ammoniak + Kohlen säure und Kochsalz versetzt werden, welche sich auflösen, während sich bei der Abkühlung Salmiak ausscheidet. Die von Salmiak befreite Lösung gelangt von neuem nach A. Der Salmiak dient natürlich wieder zur Ammoniakdarstellung.

Ueber die Ammoniak soda fabrication berichtet G. Lunge auf Grund von Studien, die er auf der jüngsten Pariser Weltausstellung vorgenommen hat.<sup>2)</sup> Die beiden größten Ammoniak soda fabriken sind die von E. Solvay und Co. und von Brunner, Mond u. Co. Dieselben haben in Deutschland, Oesterreich und Rußland Filialen und liefern mit diesen zusammen im Jahre 400000 Tonnen Soda, d. h. ziemlich die Hälfte der gesammten Soda, welche erzeugt wird. In Folge dessen ist auch der Preis der Soda herunter gegangen, und Lunge glaubt die Ersparnis, welche hierdurch die Menschheit macht, mit 75 Millionen Mark jährlich nicht zu hoch zu veranschlagen. Ein besonderer Vorzug des Ammoniakverfahrens ist es,

1) Chemil.-Ztg. 10. 1886. S. 1169. 1334. 1451. 1585.

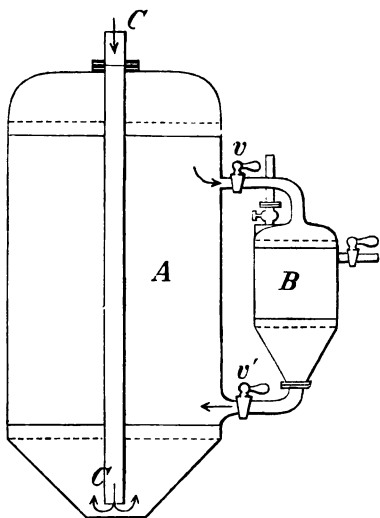
2) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1889. S. 695.

daß es viel weniger an örtliche Grenzen gebunden ist, als die Methode von Leblanc, was an dem geringeren Kohlenverbrauch liegt. Während früher England fast die ganze Welt mit Soda versorgte, kann sich jetzt jedes größere Land auf eigne Füße stellen und hat es auch thatsächlich gethan.

Das Verfahren von Solvay ist bekannt und schon früher im Jahrbuche beschrieben worden (man vergleiche Jahrb. 11. 1875. S. 336. — 13. 1877. S. 352. — 14. 1878. S. 419. — 19.

1883. S. 350). Indessen ist es nicht das Einzige, welches mit Erfolg betrieben wird. So arbeitet die Fabrik von A. R. Péchiney & Co. in Salindres nach dem Verfahren von Bououvard, welches ebenfalls vortheilhaft sein soll (19. S. 352); so besitzt die Firma Daguin & Co. eine eigne Methode. Wo die Methode selbst bekannt ist, da sind doch die zur Zeit benutzten Apparate noch gänzlich unbekannt geblieben. Doppelt interessant sind daher die Mittheilungen, welche Schöpfung in einem Vortrage über seine Methode machte,

Fig. 19.



bei welcher einige Mängel des gewöhnlichen Verfahrens umgangen werden. Diese Nachteile sind die folgenden: die mit Ammoniak gesättigte Kochsalzlösung absorbiert allerdings die Kohlen Säure sehr begierig, aber nur zu Anfang. Die vollständige Umwandlung des Kochsalzes in doppeltkohlen saures Natrium läßt sich nur durch großen Ueberschuß an Kohlen Säure und bedeutenden Zeitaufwand erreichen. Deshalb wendet Solvay hohe Thürme an, in die er die Kohlen Säure unter starkem Drucke eintreten läßt. Solche Einrichtungen sind natürlich kostspielig, zumal trotz der bei der Aus-

dehnung des comprimierten Gases absorbirten Wärme dennoch besondere Kühlung der Thürme während der Arbeit nöthig ist. Schilling's Verfahren (D. R.-P. 37347) beruht nun auf folgenden Grundsätzen. Wird eine neunprocentige Lösung von Ammoniak mit Kohlensäure gesättigt, so scheidet sich grobkrySTALLINISCHES Ammoniumbicarbonat ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) ab. Die gleiche Reaction zeigt auch eine Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei Behandlung mit Kohlensäure; wenn auch hierbei die Reaction weniger energisch ist, so bleibt sie doch eine regelmäßige und beständige, so daß man große Absorptionsthürme und Compression der Kohlensäure umgehen kann. Man läßt die Lösung von Ammoniumcarbonat in einem Roßthurme herabrieseln und führt ihr die Kohlensäure eines Kalkofens (30 procentig) entgegen, wobei oben nur noch Gas mit 3—4% CO<sub>2</sub> entweicht. Die Thürme sind aus Holz gebaut, 8 m hoch und 2.5 m im Quadrat weit. Es werden jederzeit 2 Thürme benutzt: in den einen fließt frische, etwas ammoniakalische Lösung von Ammoniumcarbonat und tritt die schwache Kohlensäure (3—4%) ein, während die Lauge dieses Thurms auf den zweiten Thurm gelangt und hier mit der starken Kohlensäure in Berührung tritt. In letzterem Thurm findet Ausscheidung von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  statt. Man wechselt hierauf mit den Thürmen ab, läßt durch letzteren frische Ammoniumcarbonatlösung und schwache Kohlensäure gehen, wobei die ausgeschiedenen Krystallmassen wieder gelöst werden u. s. w. Dabei erwärmt sich die Carbonatlösung, so daß ein Auskrystallisiren und Verstopfen der Thürme unmöglich wird. Die lauwarme Bicarbonatlösung gelangt hierauf in einen dritten Apparat, in welchem sie durch reine Kohlensäure völlig gesättigt wird. Letztere erhält man aus den Mutterlauge des Natriumbicarbonats. Diese enthalten nämlich noch ein Drittel des sauren kohlen sauren Ammons, weil nach Umsetzung von  $\frac{2}{3} \text{NH}_4\text{HCO}_3$  mit Kochsalz das chemische Gleichgewicht erreicht ist und somit Umkehr der Reaction eintritt. Man bringt die Mutterlauge in Destillationscolonnen mit 30 Kammern; in das untere Drittel der Colonne (10 Kammern) tritt der Kalk ein und treibt Ammoniak und Kohlensäure aus:  $2 \text{NH}_4 \text{HCO}_3 + \text{CaO} = 2 \text{NH}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Dieses Gasgemisch gelangt in einen dem Gloverthurm ähnlichen Apparat mit guter Kühlung, welcher von oben her mit der Mutterlauge des sauren kohlen sauren Ammoniums überrieselt wird. Hier condensirt sich

der größere Theil des Ammoniak's, jedoch nur wenig Kohlensäure. Letztere entweicht oben und gelangt in den schon erwähnten dritten Apparat, in welchem sie die Ammoniumcarbonatlösung völlig abfättigt, gleichzeitig dieselbe bis auf 40—45° erwärmend. Die warm gesättigte Lösung fließt in einen mit Rührwerk versehenen Cylinder, in welchem sich ein Brei von krystallinischem Ammoniumbicarbonat und gesättigter Mutterlauge bildet; eine Verstopfung ist ausgeschlossen, weil die an den Rührschaufeln sich anhängenden Krystalle beim Einlassen der nächsten Lauge wieder gelöst werden. — Die abgelassenen breiigen Massen gelangen auf große Filter mit Leinwandboden, so lange bis sich auf denselben 5—6 Tonnen Krystalle von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  angesammelt haben. Alsdann überrieselt man sie auf dem Filter (ohne vorheriges Waschen) mit Hülfe eines Vertheilers mit der Kochsalzlösung. Hierdurch werden  $\frac{2}{3}$  des Kochsalzes und Ammoniumbicarbonats zu Natriumbicarbonat umgesetzt, welches in fester Form zur Abscheidung kommt. Da bei dieser Reaction Abkühlung stattfindet, muß man etwas erwärmen. Auf dem Filter bleibt ein fester Bod von etwa 5 cbm Inhalt zurück, der mit Wasser ausgewaschen wird. Das Wasser verdrängt die Mutterlauge, welche  $\frac{1}{3}$  des gesammten Kochsalzes,  $\frac{1}{3}$  des Ammoniumbicarbonats und  $\frac{2}{3}$  vom Ammoniak in Form von Salmiak enthält. Die Reaction ist also nach der Gleichung  $3\text{NH}_4\text{HCO}_3 + 3\text{NaCl} = 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$  verlaufen. — Es ist nicht leicht, den Bod von doppelt kohlensaurem Natrium vom Filter wegzunehmen; deshalb hat man schon vor Beginn der Reaction in das saure kohlensaure Ammon ein großes Stück Holz in die Mitte der Masse eingesetzt; zieht man dies nach beendeter Arbeit heraus, so kann man die Krystallmasse leichter ausschauen. Sie kommt dann in einen gewöhnlichen Flammofen und wird hier calcinirt. Dabei geht die bei der Reaction entbundene Kohlensäure ( $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) verloren; was an Ammoniak aus dem noch anhängenden Ammonsalz frei wird, muß aber rückgewonnen werden, indem man die Gase des Ofens durch nach dem Schließung'schen heißen Condensationssystem eingerichtete und mit Schwefelsäure beschickte Condensatoren gehen läßt. Obwohl Flammöfen billiger sind, würde sich nach Lunge an ihrer Stelle doch die Verwendung von Thelen'schen Pfannen em-



pfehlen. Ein großer Vorzug des Schölsing'schen Processes ist der Wegfall der periodischen Reinigung, also die ununterbrochene Arbeit. Bei den Solvathürmen müssen die Krustenbildungen durch Ausdampfen beseitigt werden, was bewirkt, daß unmittelbar darauf die Soda etwas schlechter ausfällt. Ferner fällt bei Schölsing die große Druckpumpe weg, welche Solvay anwenden muß. Der Ammoniakverlust beim Schölsing'schen Verfahren soll 0.5 Theile Ammoniak auf 100 Thl. calcinirte Soda betragen. Das Verfahren wird bei Bell Brothers in Middleborough mit der Beschränkung auf tägliche Erzeugung von 22 Tonnen Soda angewendet.

Interessant ist ein Verfahren von J. F. Chance, welches Ammoniak soda aus Chilisalpeter darzustellen geeignet sein soll (Engl. Pat. 5919).<sup>1)</sup> Natronsalpeter wird in Wasser gelöst und die Lösung durch Zusatz von Waschwassern vorhergehender Operationen alkalisch gemacht. Man filtrirt und giebt zum Filtrate „eine äquivalente Menge Ammoniak in irgend welcher Form.“ Ein Strom von Kohlensäure wird unter Druck durch die Flüssigkeit geleitet, wobei Natriumbicarbonat ausfällt. Man filtrirt von diesem ab und wäscht es aus. Das Filtrat enthält salpetersaures Ammon, welches man unter Zusatz von etwas Salpetersäure (zur Umwandlung von Carbonat oder Bicarbonat in Nitrat) bis zur Krystallisation eindampft. Die Reaction wäre also zu formuliren:  $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ob sich das Verfahren praktisch bewährt hat, ist nicht bekannt.

Nur erwähnt seien zwei Patente, welche sich auf Ammoniak sodafabrikation beziehen, aber nichts wesentlich neues bieten, nämlich der Apparat von M. R. Wood (D. R.-P. 45714), welcher die Absorber colonnenartig über einander angeordnet enthält, mit dem Eintritt der ammoniakalischen Soole von oben und der Kohlensäure von unten, und die Einrichtung für Calciniren des Bicarbonats von Solvay u. Co (D. R.-P. 43919), welche in einem rotirenden Ofen besteht und als besondere Anordnung eine Schöpfstelle besitzt, mit deren Hülfe selbstthätig die calcinirte Soda in ein Brechwerk und dann eine Transportschnecke befördert wird. Dagegen soll ein Proceß von E.

1) Chem.-Ztg. 10. 1886. S. 1242.

W. Barnell und J. Simpson (D. R.-P. 32255, 35122, 39667)<sup>1)</sup> ausführlicher besprochen worden, weil er in origineller Weise die Nuzbarmachung der Leblanc- und Ammoniafsodarückstände durch combinirte Verarbeitung anstrebt. Die Leblancsodarückstände enthalten bekanntlich als wesentlichen Bestandtheil Schwefelcalcium, die Ablaugen von der Ammoniafsoda vorwiegend Chlorammonium. Man vermischt nun beide Rückstände unter Erhitzung und erhält als Resultat Schwefelammonium:  $\text{CaS} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CaCl}_2$ . Die entweichenden Schwefelammondämpfe werden durch Wasser oder schwache Ammoniaflösung innerhalb eines geschlossenen Gefäßes so lange absorbirt, bis die Lösung ungefähr 8—10%  $\text{NH}_3$  enthält. Die Schwefelammoniumlösung kann nun auf drei verschiedene Weisen verarbeitet werden.

Erstens. Man führt sie an Stelle von Ammoniak in den Ammoniafsodaproceß ein, wobei folgende Reaction stattfindet:  $2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{S}$ . Der Schwefelwasserstoff wird dann in schon erwähnter Weise auf Schwefel oder Schwefelsäure verarbeitet.

Zweitens. Das Schwefelammon wird mit saurem schwefelsaurem Ammon erhitzt:  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{NH}_4\text{HSO}_4 = 2(\text{NH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ . Die Lösung von Ammoniumsulfat wird alsdann zur Trockne gedampft und der Rückstand bis  $380^\circ$  erhitzt:  $(\text{NH})_2\text{SO}_4 = \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Es wird also Schwefelwasserstoff, Ammoniak und von neuem saures Ammoniumsulfat gewonnen.

Drittens. Die Schwefelammoniumlösung wird carbonisirt, so lange noch Schwefelwasserstoff entweicht und Ammoniumbicarbonatkrystalle zur Ausscheidung gelangen:  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ . Das saure Ammoniumcarbonat wird mit Kochsalz in gewöhnlicher Weise umgesetzt, wobei Natriumcarbonat entsteht:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Die Mutterlauge des Ammoniumbicarbonats enthält noch dieses Salz, sowie das neutrale Carbonat gelöst; sie wird zur Absorption der Schwefelammoniumdämpfe benutzt.

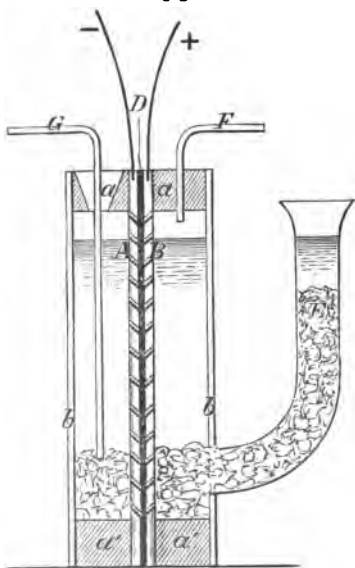
Theoretisch ist das Verfahren sehr vortrefflich, indem der Kreislauf des Ammoniafs und die Regenerirung des Schwefels

1) Chemil.-Ztg. 11. 1887. S. 756.

befriedigend gelöst sind. Aber das Chlor wird in die Form des fast werthlosen Chlorcalciums übergeführt, und ferner ist es zweifelhaft, ob man das Ammoniumbicarbonat schwefelsfrei erhalten kann.

Soda und Chlor durch Electrolyse von Kochsalz. — Die Zersetzung von geschmolzenem Kochsalz auf electrolytischem Wege ist bekanntlich möglich; man erhält dabei am

Fig. 20.



negativen Pole Natrium, am positiven Chlor. Doch ist das Verfahren technisch nicht verwertbar. Eine kontinuierliche Chlorerzeugung und Sodagewinnung durch Electrolyse von Kochsalzlösungen hat W. S e m p e l angegeben.<sup>1)</sup> Nach Versuchen von J. F o g h erwies es sich als unpraktisch, Metallchloride so durch den elektrischen Strom zu zerlegen, daß sich leicht lösliche Verbindungen bilden. Dieselben häufen sich nämlich alsdann an und werden immer von neuem durch den Strom zerlegt. Vollständige Ausnutzung des Stroms wird ermöglicht, wenn man für Bil-

dung schwer löslicher Stoffe sorgt. Chlorkalium und Chlornatrium lassen sich zerlegen, wenn die betreffenden Chlorate entstehen; Chlorcalcium und Chlormagnesium lassen sich (unter Anwendung einer porösen Zwischenwand) in Chlor und feste Hydroxyde spalten.

Für Chlornatrium läßt sich nun auch die Methode durchführen, daß Chlor und krystallisirte Soda entstehen. Es kommt dabei die Eigenschaft der Soda in Rechnung, sich in gesättigter

1) Berliner Berichte 22. 1869. S. 2475.

Kochsalzlösung nur schwer aufzulösen. Der für diese Methode verwendete Apparat ist in Fig. 20 dargestellt. Die Kathode A ist ein gelochtes Eisenblech (negativer Pol), die Anode B ist eine durchlochte dünne Kohlenscheibe (positiver Pol). Die Löcher sind 4 mm weit und schief von oben nach unten und innen gebohrt, so daß Gasblasen leicht nach oben entweichen können. Die kreisförmig gestalteten Elektroden haben einen 3 cm breiten undurchbrochenen Rand, welcher zur Abdichtung dient; zwischen sie ist eine Asbestpappe D geklemmt, welche das Diaphragma bildet. Zwei Porzellanringe a und a', sowie Glascheiben b bilden auf beiden Seiten der Elektroden Kammern; sie sind mit den Elektroden durch ganz dünne Gummiringe gedichtet. Schraubenzwingen (nicht gezeichnet) halten das Ganze zusammen. Aus der Anodenkammer (rechts) erhebt sich das Glasrohr E (durch Gummiring in b gedichtet). Ferner sind durch Löcher der oberen Porzellanringe Glasröhren F und G eingeführt, und zwar F luftdicht, während G in einer weiten Oeffnung steht. Der Apparat wird mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt und von E aus nach Bedarf festes Kochsalz zugeführt, auch von Zeit zu Zeit das Wasser ersetzt, welches die sich ausscheidenden Sodakrystalle ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) gebunden enthält. In die Kathodenkammer (links) leitet man durch G Kohlensäure ein; Soda krystallisiert hier aus und wird von Zeit zu Zeit herausgenommen, während durch F fast reines Chlor entweicht. Die Gesamtspannung betrug bei dem Apparate 5·7 Volt; bei einer Stromstärke von 1·73 Ampère (mit Bunsenelementen erzeugt) wurden in der Stunde 0·93 g = rund 0·3 Lit. Chlor entwickelt. Rechnet man eine Pferdestärke zu 680 Volt Ampère, so wird der Apparat (für Betrieb mit Dynamomaschine) pro Pferdestärke und Stunde 64·5 g = rund 20 Lit. Chlor und 259·8 g krystallisierte Soda liefern. Letztere ist — reines Material ver-  
ausgesetzt — chemisch rein.

### Eisen.

Die Eisenindustrie des Continents im Jahre 1889. — Unter diesem Titel veröffentlicht die englische Zeitschrift „Iron“<sup>1)</sup> einen sehr interessanten Bericht, der für Oester-

1) Iron 35. 1890. p. 375—386, von Herrn Prof. Diezmann dem Verfasser freundlichst zur Verfügung gestellt.

reich von W. v. Lindheim, für Belgien von A. Demeure für Frankreich von F. Larr, für Deutschland von M. Diezmann und für Luxemburg von W. Pearse verfaßt ist, lauter anerkannten Fachmännern. Der Umfang des Aufsatzes gestattet uns nicht, ausführlicher auf denselben einzugehen; nur den Bericht über Deutschland werden wir genauer verfolgen, uns im Uebrigen aber mit kurzen Andeutungen begnügen müssen.

Das Jahr 1889 gestaltete sich für das europäische Festland in Bezug auf die Eisenindustrie im Ganzen günstig. Besonders Oesterreich und Deutschland konnten von einer befriedigenden Lage der Eisenindustrie sprechen. War für Oesterreich schon das Jahr 1888 gut, so nahm der Erfolg im Jahre 1889 noch zu. Es trat sogar der seltene Fall ein, daß die Preise mit der zunehmenden Produktion stiegen und daß trotz wachsenden Werthes der Rohmaterialien doch die Fabrikanten fertiger Waare mit Nutzen arbeiteten. Die Preissteigerung betrug ungefähr 25%. Da Oesterreich sich die besseren Neuerungen zu Nutzen gemacht und für die verschiedenen Prozesse sparsamere Arbeit durchgeführt hat, so geht seine Eisenindustrie einer hoffnungsvollen Zukunft entgegen. — In Deutschland war der Erfolg der Eisenindustrie ohne Gleichen seit 1872 — 1873; die Nachfrage nach Eisen und Stahl übertraf trotz steigender Preise bei weitem das Angebot. Hauptsächlich fiel hierbei die Thatsache in's Gewicht, daß die staatlichen Verwaltungen große Bestellungen an Eisenbahnmaterial machten. Freilich führte der große Bergarbeiterausstand zu einem Anwachsen der Löhne und einer Kürzung der Arbeitszeit. Die Einfuhr nach Deutschland war im Abnehmen begriffen und übte im Ganzen auf die Geschäftslage keinen besonderen Einfluß aus. Die Preise für alle Materialien stiegen um 25—75%, und wenn auch die Nachfrage geringer geworden und die Arbeiterbewegung noch nicht beendet ist, so sind doch die Aussichten für 1890 als gut zu bezeichnen. — Auch Belgien hatte von günstiger Geschäftslage zu berichten. Die Einfuhr nahm um 43081·45 Tonnen, die Ausfuhr 75826·11 Tonnen zu; an dieser Zunahme war nur roher Gußstahl unbetheiligt. Weil die Rotes im Preise sehr gestiegen waren, mußte sehr viel Roheisen, hauptsächlich aus England und Frankreich eingeführt werden. Die Preise für Eisen und Stahl stiegen um 50—100%; aber mit Anfang 1890

trat ziemlich Ruhe im Geschäft ein, so daß ein Heruntergehen der Preise vorauszu sehen ist. — In Frankreich war 1889 schon als Jahr der Weltausstellung besonders bemerkenswerth. Zu Anfang des Jahres standen die Preise von Eisen und Stahl auf einem Minimum; erst später begannen sie zu steigen und nahmen um 35 — 40% der Ende 1888 gezahlten Werthe zu. Die Hauptursache zu dieser Preissteigerung lag in der großen Zunahme der Kohlenpreise, welche für mittlere Kohle den Werth derselben auf das Dreifache erhöhte. — In Luxemburg endlich blieb der Eisenmarkt fortgesetzt in günstiger Lage. In Bezug auf Roheisen fand eine Produktionszunahme von 3856431 Tonnen statt; auch die Preise waren sehr hohe. Auch war die luxemburgische Eisenindustrie bestrebt, ihre Proceße durch bewährte Neuerungen zu verbessern.

Wir gehen nun zur besonderen Betrachtung der deutschen Eisenindustrie über, dem Berichte von M. Diezmann folgend.

Wie schon erwähnt, war der Character des Jahres 1889 für die deutsche Eisenindustrie durch zwei recht entgegengesetzte Bewegungen bedingt, einmal durch den seit 1873 nicht beobachteten Geschäftsaufschwung, der ein fortwährendes Steigen der Eisen- und Kohlenpreise zur Folge hatte, das andremal durch den großen Ausstand der Kohlenbergleute im Mai 1889, welcher zur Kürzung der Arbeitszeit und Erhöhung der Arbeitslöhne führte. Die Verhältnisse des ausländischen Marktes waren dagegen von geringem Einflusse; nur die geringere Nachfrage von Seiten der Vereinigten Staaten machte sich in einigen Zweigen der Industrie etwas bemerklich. — Ueber die Kohlenproduktion und Kohlenpreise in Deutschland giebt folgende Uebersicht Auskunft:

Jahr . . . . .	1885	1886	1887
Kohlenproduktion in Tonnen . . . . .	51 320 398	58 056 598	60 333 984
Werth der Production in Mark . . . . .	302 942 158	300 727 695	311 077 310
Preis pro Tonne im Durchschnitt . . . . .	5.19	5.18	5.16
Jahr . . . . .	1888	1889	
Kohlenproduktion in Tonnen . . . . .	65 386 120	67 341 337	
Werth der Production in Mark . . . . .	341 063 330	385 036 459	
Preis pro Tonne im Durchschnitt . . . . .	5.22	5.72	

Seit 1879 stieg die Production um 60 und der Werth der Kohlen um 87%. Bei diesen Angaben ist die Braunkohle nicht eingeschlossen; für letztere gelten folgende Zahlen:

Jahr . . . . .	1885	1886	1887
Produktion in Tonnen . . . . .	15 355 117	15 625 986	15 898 634
Werth in Mark . . . . .	40 377 832	40 222 263	40 201 381
Jahr . . . . .	1888	1889	
Produktion in Tonnen . . . . .	16 543 963	17 551 411	
Werth in Mark . . . . .	40 896 384	44 079 211	

Was endlich Ein- und Ausfuhr für Deutschland anlangt, so hat, wie die folgenden Angaben beweisen, erstere Zu- und letztere Abnahme erfahren; namentlich nahm die Ausfuhr nach Holland ab. Eine gewisse Rolle bei diesen Verhältnissen spielt der am 15. Oct. 1888 eingetretene Anschluß von Bremen und Hamburg an den Zollverein.

Jahr . . . . .	1885	1886	1887	1888	1889
Einfuhr } Tonnen	2 375 905	2 560 291	2 674 739	3 252 409	4 556 559
Ausfuhr }	8 955 629	8 655 240	8 781 377	9 460 258	8 860 187

Braunkohlen wurden aus Böhmen nach Sachsen eingeführt; die Ausfuhr an Braunkohlen ist kaum erwähnenswerth.

Was nun die Eisenerze anlangt, so hat sich das große Lager von Bohnerz (oolithique minette), welches sich von Nancy durch Lothringen bis Luxemburg erstreckt, immer mehr Bedeutung erworben. Namentlich für Lothringen, Luxemburg, die Rheinlande und Westfalen sind diese Erze äußerst wichtig. Eine Canalisation der Mosel von Metz bis Koblenz wird sich unbedingt nöthig machen, um zwischen den Rheinlanden einerseits (sie liefern den Koks für die Hochofen) und Lothringen andererseits eine bequeme Verbindung herzustellen. Von den Bohn- oder Minetteerzen (Minette heißt in Frankreich ein Glimmer-Orthoklasporphyr) werden nicht unbeträchtliche Mengen nach Frankreich ausgeführt, während ein kleiner Betrag solcher Erze auch aus Frankreich (Meurthe-et-Moselle) importirt wird. Hauptsächlich wichtig ist aber die Einfuhr von Eisenerzen aus Spanien (Bilbao), weiter aus Oesterreich (Steiermark), Oberschlesien und aus Schweden. Einfuhr und Ausfuhr an Eisenerzen stellen sich wie folgt:

Jahr . . . . .	1885	1886	1887	1888	1889
Einfuhr } Tonnen	852 316	812 676	1 036 217	1 163 373	1 234 789
Ausfuhr }	1 771 158	1 831 649	1 744 551	2 211 820	2 179 563

Die Erzeugung von Roheisen ist nicht so gestiegen, wie man nach dem Aufschwunge der Industrie schließen sollte.

Es liegt dies einerseits an dem Ausstände der Kohlenbergleute, andererseits an den Abmachungen, welche die Produktion regeln sollen. Die Schwierigkeit in der Beschaffung von Kohlen soll allein einen Ausfall von 120000 Tonnen veranlaßt haben. Ueber die Beträge an erzeugtem Roheisen geben folgende Zahlen Auskunft (in Tonnen):

Jahr . . .	1885	1886	1887	1888	1889
Schmiedeeisen	1885 793	1 590 792	1 756 067	1 898 125	1 906 808
Bessemereseisen	472 500	426 428	432 096	395 878	405 490
Thomasseisen	668 100	835 178	1 076 140	1 253 308	1 402 444
Spiegeleisen	159 579	232 813	224 254	248 939	157 462
Gusseisen	486 816	429 891	520 524	628 293	638 891
Alteisen	14 646	13 556	14 878	15 897	13 604
Gesamtprob.	3 687 434	3 528 658	4 023 953	4 337 121	4 524 759
Werth i. M.	160 946 516	142 266 107	166 442 606	191 320 270	217 286 854
Mittelwerth pro 1 t	43·65	40·32	41·36	44·11	48·02

Während die Erzeugung von Thomasseisen 1885 nur 18% der Gesamtproduktion ausmachte, ist sie 1889 bis auf 31% gestiegen. Seit 1884 ist auch die Thomaschlacke ein Gegenstand von großem Werthe als Düngemittel geworden. Die Fabrikanten und Händler mit Thomaschlackenmehl haben einen Ring zur Monopolisirung des Handels gebildet, was zur Folge gehabt hat, daß die Preise für 1 Tonne Schlackenmehl von 31 Mark im Jahre 1887 auf 51 Mark für 1889 gestiegen sind; dabei sind 17%  $P_2O_5$  als Normalgehalt angenommen. Dagegen wurde das Schlackenmehl oft schon für 20 Mark pro Tonne exportirt. Natürlich haben sich die Landwirthe gegen diesen Ring und sein Treiben erhoben, was Erfolg zu haben scheint. Es werden zur Zeit etwa 400000 Tonnen Schlackenmehl in Deutschland verbraucht. — Die deutsche Produktion an Roheisen deckt den Bedarf nicht, daher noch große Massen davon importirt werden müssen, so im Jahre 1885 insgesammt 262532 Tonnen, 1886 bloß 182340, aber 1888 wieder 266035 Tonnen. Während 1885—1888 etwa 91—93% des in den freien Handel gelangenden importirten Roheisens aus England kam, galt dies im Jahre 1889 nur für 81·6%, da eine große Menge aus Frankreich beschafft wurde. Ebenso hat die Einfuhr von spanischem Roheisen und schottischem Gießereiroheisen ganz gewaltig zugenommen. Die Ausfuhr an deutschem Roheisen beträgt in Tonnen:



1885	1886	1887	1888	1889	
213 534	250 681	212 293	144 251	156 435	Ausfuhr in Tonnen.
3 740 000	3 460 000	4 020 000	4 460 000	4 760 000	Gesamtverbrauch in Deutschland.

Rechnet man Produktion, Ausfuhr und Einfuhr zusammen, bezüglich ab, so mag der Gesamtverbrauch an Roheisen in Deutschland selbst den vorstehend (in zweiter Linie) gegebenen Zahlen entsprechen. 20% davon dienen Gießereizwecken, der Rest wird zu verschiedenen Eisensorten und Stahl verarbeitet. Gemäß den 1876 in Philadelphia getroffenen Abmachungen unterscheidet man in Deutschland nur zwei Eisensorten ohne Rücksicht auf ihre Härtungsfähigkeit, nämlich Schweißeisen, welches bei seiner Erzeugung nicht flüssig gewesen ist (Puddel Eisen, Puddelstahl) und Flußeisen, welches bei der Erzeugung geschmolzen worden ist (Bessemerstahl, Thomasstahl, Martinstahl, Tiegelgußstahl u. s. w.).

Die Totalproduktion an Eisen und Stahl in Deutschland ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Jahr . . . . .	1885	1886	1887
Eisen in Tonnen . . . . .	1 505 063	1 415 611	1 624 978
Stahl in Tonnen . . . . .	1 202 090	1 376 356	1 738 404
Zusammen . . . . .	2 707 153	2 791 967	3 363 382
Werth des Eisens in Mark . . . . .	183 377 444	159 975 937	153 028 814
Werth des Stahls in Mark . . . . .	157 869 017	168 834 693	206 166 417
Zusammen . . . . .	341 246 461	328 810 630	359 195 231
Jahr . . . . .	1888	1889	
Eisen in Tonnen . . . . .	1 644 443	1 654 427	
Stahl in Tonnen . . . . .	1 862 677	2 046 147	
Zusammen . . . . .	3 507 120	3 700 574	
Werth des Eisens in Mark . . . . .	198 769 408	217 042 174	
Werth des Stahls in Mark . . . . .	229 781 739	270 676 133	
Zusammen . . . . .	428 551 147	487 718 307	

Zwei Drittel der Gesamtterzeugung fallen auf die Rheinlande und Westfalen. Die Nachfrage in Deutschland selbst war für industrielle Zwecke, für Eisenbahn- und Militärwesen eine sehr gute, so daß die Preise sehr stiegen. Dagegen konnte der Export nur mit außerordentlicher Mühe erhalten werden oder ging selbst zurück. Die Einfuhr von Handelseisen (Stabeisen und Winkelseisen) wuchs von 16256 Tonnen im Jahre 1885 auf 22582 Tonnen im Jahre 1889; im letzteren Jahre lieferte Schweden allein 12450 Tonnen. Der Export stieg

in den Jahren von 1885—1887 von 162339 auf 236395 Tonnen und fiel dann bis 1889 auf 217010 Tonnen; diese Abnahme ist auf den Zollanschluß von Hamburg und Bremen zu schieben, also nur scheinbar. — Dem Handelseisen der Bedeutung nach am nächsten stehen Schienen und Draht. Bei der Schienenfabrication ist Eisenguß fast vollständig durch Stahl verdrängt; dasselbe gilt von der Erzeugung der Schwellen. Der durchschnittliche Preis der Stahlschienen betrug 1882 noch 143 Mk., 1887 nur 104 und im Januar 1890 wieder 175 Mk. pro Tonne. Trotzdem war der Import gleich Null und der Export nur wenig geringer als im Jahre 1888. Holland, Argentinien, Java und Mexico waren Hauptabnehmer. Die Drahtindustrie war an dem Aufschwunge des Jahres 1889 am schwächsten theilhaftig. Deutschland verbraucht kaum die Hälfte des Drahts, den es erzeugt, und der Export war wegen der hohen Preise der Rohmaterialien schwierig; auch scheint die Drahterzeugung in den Vereinigten Staaten beträchtlich zugenommen zu haben. Im Allgemeinen wird wesentlich mehr Eisendraht als Stahldraht erzeugt. Der Preis von gewalztem Draht betrug Anfang 1889 höchstens 112 Mk. pro Tonne, im Januar 1890 dagegen 200 Mk. Der Export an Draht stieg von 1880 mit 16450 Tonnen bis 1888 mit 48740 Tonnen, worauf er auf 46410 Tonnen im Jahre 1889 fiel. — Als letzte wichtigere Produkte der Eisenindustrie sind endlich Platten und Bleche zu nennen. Dieselben werden überwiegend aus Eisen fabricirt. Die Produktion wuchs von insgesammt 286803 Tonnen im Jahre 1885 bis 379981 Tonnen im Jahre 1888 der Preis pro Tonne nahm für Eisenplatten von 156 Mark im Jahre 1885 bis 144 Mark im Jahre 1887 ab und stieg dann bis auf 240 Mk. und mehr im Jahre 1889; ähnlich für Stahlplatten 1885 noch 215 Mark, 1887 nur 154 Mark und 1889 bis 260 Mark. Der Export stieg von 1885 mit 45047 Tonnen bis 1888 mit 67895 Tonnen und fiel auf 64676 Tonnen im Jahre 1889. Weißblech wurde hauptsächlich aus Thomasstahl fabricirt; die Zufuhr desselben aus England nahm seit 1885 regelmäßig ab.

Zur Metallurgie des Eisens. — Wir entnehmen die folgenden theils historischen, theils technischen und chemischen Mittheilungen über die Metallurgie des Eisens einer Rede von

L. Bell, welche derselbe am 12. Sept. in Newcastle gehalten hat.<sup>1)</sup> Die ältesten Eisendfen glichen gewöhnlichen Küchenherden und lieferten aus wenigen Pfund Erz mit viel Arbeitskosten, Verbrauch an Brennmaterial und Verlust an Metall nur geringe Mengen von Schmiedeeisen. Auch der deutsche Stüdofen der alten Eisenwerke arbeitete mit beträchtlichen Verlusten an Eisen, weil die Kohle hauptsächlich zu Kohlensäure verbrannt wurde und letztere das Eisen oxydirte. Man versuchte, die Dfen zu vergrößern, erhielt dann aber kein Schmiedeeisen mehr, sondern ein kohlenstoffreicheres Metall, welches allerdings immer noch nicht gießbar war. Erst Mitte des sechzehnten Jahrhunderts kam der Gebläseschothofen auf, mit dessen Hilfe die Herstellung von Gußeisen möglich wurde. Aber die Kenntniß der chemischen Prozesse bei der Verhüttung des Eisens war sehr gering, so daß z. B. noch 1804 (also 250 Jahre nach Einführung des Hochofens) Fourcroy die Annahme, Gußeisen sei eine Mischung von Schlacke und Eisen oder von Eisen mit Arsen oder Mangan, zurückweisen und die Ansicht von Monge und Berthollet, Gußeisen bestehe aus Eisen, Sauerstoff und Kohlenstoff, für richtiger erklären mußte! Die Arbeit mit den alten catalonischen Frischfeuern, welche Schmiedeeisen direct aus Erzen lieferte, war zwar sehr einfach, aber gestattete keinerlei Arbeit mit größeren Massen und nur unvollkommene Ausnutzung der Erze. Es wurde hierbei zuerst das Eisen aus dem Oxyd reducirt, dann die metalloidsche Beimischung des Eisens, hauptsächlich der Kohlenstoff durch Oxydation beseitigt; aber bei dem letzteren Prozesse erlitt auch das Eisen starke Oxydation. 200 Jahre lang blieb diese Arbeit ungeändert. Da entdeckte im Jahre 1784 Cort den Puddelproceß. Hier wurde mit Hilfe des Flammofens erreicht, was bisher gepreßte Luft leisten mußte. Das hatte zur Folge, daß billiges Eisen erzeugt werden konnte; es verging jedoch ein halbes Jahrhundert, ehe man sich mit der chemischen Grundlage des Puddelprocesses zu beschäftigen anfangte.

Bis herab zum 17. Jahrhundert bildet das einzige Feuerungsmaterial die Holzkohle. 1620 machte Dudley ziemlich kostspielige Versuche, die Holzkohle durch Mineralkohle zu ersetzen.

1) Chemical News 60. 1889. p. 151. — Nature 40. 1889. p. 473.

Dieselben mißlingen, und in der Folge sank die englische Eisenindustrie mehr und mehr, bis sie nicht mehr soviel Eisen erzeugte, wie ein einziger moderner Hochofen. Da erfand 1740 Darby nach dem Muster der Holzverkohlung die Verkohlung der Steinkohle, und die so gewonnenen Roßs erwiesen sich für den Hochofenbetrieb als geeignet. Allerdings ging der Aufschwung der englischen Eisenindustrie trotz alledem recht langsam vor sich, denn noch gegen 1800 producirte ein Hochofen wöchentlich nicht mehr als 15—16 Tonnen Eisen.

Im ersten Viertel unsers Jahrhunderts wurden zahlreiche, hauptsächlich mechanische Verbesserungen an den der Eisenerzeugung dienenden Einrichtungen ausgeführt. Sie sind hauptsächlich dem chemischen Unterricht zu danken, welchen der Chemiker Blad an James Watt ertheilte. Besonders wichtig ist aber die im Jahre 1828 durch Neilson gemachte Entdeckung von der Wichtigkeit der Verwendung erhitzter Luft im Hochofenbetriebe; dieselbe geschah auf rein empirischem Wege, denn noch viele Jahre lang gab es keine befriedigende Erklärung dafür, warum die Benutzung erhitzter Luft eine Ersparniß der dreibis vierfachen Gewichtsmenge an Brennmateriale von der zur Erhitzung der Luft selber verbrauchten Menge Kohlen im Hochofen ermöglichte. Die Menge des im Hochofen verbrauchten Brennmaterials ist aber natürlich für die Gesteuerungskosten des Eisens von erster Bedeutung, weshalb die hierauf bezüglichen Fragen etwas eingehender behandelt werden sollen.

Die Hitze im Hochofen hat drei Quellen: 1. Die Verbrennung der Roßs an der Stelle, wo der Gebläsewind in den Ofen tritt; hierbei entsteht Kohlenoxyd als letztes Verbrennungsprodukt; 2. Die Verbrennung eines Theils des Kohlenoxyds zu Kohlenensäure; 3. Die Hitze, welche der Gebläsewind mit in den Ofen bringt. — Der Versuch hat ergeben, daß die Reduction des Eisenoxyds von einem Wachsen der Temperatur begleitet sein muß oder daß die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlenensäure mehr Hitze erzeugt, als bei der Abspaltung des Sauerstoffs vom Eisen verbraucht wird. Wie bekannt, hat Scheerer den Hochofen in Zonen getheilt, nämlich von der Gicht 3.66 m nach unten die Vorwärmungszone, dann bis 5.48 m weiter nach unten die Reductions-

zone, in den nächsten 2·4 m die Kohlun~~g~~sszone, endlich noch 1·2 m nach unten die Schmelzzone. Die sich daran anschließende Zone von 1·83 m bildet die Verbrennungszone. Diese Angaben sind nun aber durchaus nicht von allgemein gültiger Richtigkeit; namentlich kommt es auf die Temperatur an, welche man als Anfangstemperatur für die Reduction ansieht. Scheerer nimmt 1000 — 1200° C an, doch hängt dies zweifellos von der Art des zu reducirenden Erzes ab. — Der Versuch ergab weiter, daß bei einem Hochofen von 27 m Höhe ein Anth~~e~~il des Sauerstoffes in den obersten 2·4 m entzogen wird, der Rest jedoch erst in der Schmelzungszone. — Bei der Erforschung der Einwirkung von Ofengasen auf das Erz wurde eine sehr interessante Beobachtung gemacht: große Kohlenstoffmengen wurden wegen Dissociation des Kohlenoxyds nach der Gleichung  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  abgeschieden. Die Zersetzung wurde sowohl durch Eisenschwamm, wie durch Eisenoxyd veranlaßt, dagegen durch Beimischung von 30% Kohlen~~sä~~ure zum Kohlenoxyd bei 420° aufgehalten. Da es ergab sich, daß überhaupt das Eisenoxyd durch Kohlenoxyd nicht vollständig reducirt werden kann und daß Eisen unter Umständen Kohlenoxyd zersetzt und hierbei theilweise Sauerstoff absorbirt, während Kohlenstoff abgeschieden wird. Diese Reaktionen gehen noch vor der Schmelzung des Eisens vor sich; in der Schmelzzone wird der Sauerstoff durch stark erhitzten Kohlenstoff wieder dem Eisen entzogen, während der ausgeschiedene Kohlenstoff vom Eisen gelöst wird. — Endlich ist darauf hinzuweisen, daß im 24 m (= 80 feet)-Hochofen in einer Tiefe von 12—20 m keine Kohlen~~sä~~ure existiren kann, da sie hier stets auf weißglühende Koks trifft und also Reduktion erfährt.

Noch vor 40 Jahren ließ man die Gichtgase über der Beschickung verbrennen; das bedeutete einen Verlust von 54% der Heizkraft der Koks. Da man im Ofen einen starken Ueberschuß von Kohlenoxyd erhalten mußte, durfte man diese Gase nicht wieder in den Ofen einführen; aber man über~~sah~~, daß man sie an getrennter Feuerstätte sehr wohl als Heizmaterial verwenden könne. Heute benutzt man diese Gase zum Betriebe der Gebläsemaschinen, zum Erhitzen der Gebläseluft u. s. w. und erspart so z. B. in England allein jährlich 4 Millionen Tonnen

Kohlen. Ebenso hat man jetzt begonnen, da wo rohe Kohlen im Hochofen verbrannt werden, das Ammoniak der abgehenden Gase wieder zu gewinnen (vergleiche Jahrbuch 23. 1887. S. 275), ja man sucht auch bei den Kokereien das Ammoniak durch Condensatoren den entweichenden Gasen zu entziehen.

Die Erzeugung von Stahl wurde zuerst 1556 von Agricola beschrieben. Nach der Erfindung des Gebläseschachtelofens versuhr man so, daß man des Roheisen auf einem Herde so lange in geschmolzenem Zustande einem Luftstrom aussetzte, bis die genügende Kohlenstoffmenge verbrannt war. Bis 1865 kam hierzu noch der wohlbekannte Proceß der Cementstahlfabrikation. — Bekannt war schon lange, daß Gußeisen Kohlenstoff enthält, ebenso Silicium und unter Umständen Schwefel oder Phosphor. Es war auch bekannt, daß man zur Erzeugung von einer Tonne Schmiedeeisen ungefähr das gleiche Gewicht Kohlen im Puddelofen verbraucht. Da trat im Jahre 1856 Henry Bessemer auf und wies darauf hin, daß die durch Drydation der Metalloide im Roheisen und einer kleinen Eisenmenge selbst erzeugte Hitze vollkommen genügt, um geschmolzenes Roheisen in geschmolzenes Schmiedeeisen zu verwandeln, wenn nur die Drydation jener Metalloide sehr schnell erfolgt. Die ungeheure Bedeutung dieser Entdeckung wurde lange Zeit nicht verstanden. Auch erwies sich das Bessemerisen zuerst als unbearbeitbar in der Hitze und nicht genügend hart in der Kälte. Als bald stellte sich heraus, daß hieran der Phosphor die Schuld trug, und daß, während Kohlenstoff und Silicium im Converter verbrannten, dieser unverändert blieb. Der erste Erfolg wurde daher mit dem Bessemerverfahren in Schweden erzielt, wo man fast phosphorfreies Roheisen verwendet hatte. Weiter benutzte R. F. Mushet den günstigen Einfluß des Mangans zur Erzeugung eines guten Bessemerisens aus Eisen mit 0.05 bis 0.1% Phosphorgehalt. Das Mangan bindet wahrscheinlich eingeschlossenen oder gebundenen Sauerstoff des Roheisens. Das Verfahren war erfolgreich und erlaubt die Erzeugung von Schmiedeeisen oder Stahl mit beträchtlich geringeren Kosten.

Wie 0.1% Phosphor bereits Stahl oder Flußeisen werthlos machen kann, so sind auch kleine Schwankungen im Gehalte des Eisens an Kohlenstoff oder Silicium häufig von bedeuten-

dem Einflusse auf seine Eigenschaften. Nun dauert eine Bessmerhize etwa 12—15 Minuten, was natürlich eine sehr kurze Zeit für genaue Erlangung einer bestimmten Stahlbeschaffenheit ist. In der That fällt denn auch die Qualität des Bessmer Eisens für gewisse Zwecke nicht gleichmäßig genug aus. Der gewöhnliche Flammofen giebt zum Stahl- oder Schmiedeeisenschmelzen nicht die genügende Hitze; letztere erreicht man aber bei Anwendung von gasförmigem Brennmaterial unter Vorheizung von Luft und Gas. Dieses Problem haben die Gebrüder Siemens gelöst. Die Siemensöfen werden denn jetzt auch sehr häufig zu derartigen Schmelzungen verwendet. So macht man Stahl nach P. Martin, indem man Schmiedeeisen und Gußeisen mit einander verschmilzt, oder man stellt den Stahl aus Roheisen allein dar, indem man Eisenerz und Kalkstein in das geschmolzene Roheisen bringt. Das Eisenerz wirkt oxydierend auf die Metalloide, der Kalkstein verschlackt die gebildeten Metalloxyde. Aber auch im Siemensofen hält das Eisen den Phosphor zurück. Es liegt dies, wie 1867 Grüner nachwies, daran, daß die Schlacke, welche im Converter wie im Siemensofen entsteht 40—50% Kieselsäure enthält und also keine Phosphorsäure mehr aufnehmen kann. Daher schlug er die Mitverwendung von Kalk vor, um die Schlacke basisch zu machen. Bell beobachtete weiter 1877, daß Eisenoxyd den Phosphor bei der Hitze des Buddelprocesses zu oxydiren und die Phosphorsäure zu Ferrphosphat zu binden vermag; er fand, daß man bei Arbeit in niedrigeren Temperaturen auf diese Weise z. B. Roheisen mit 1.75% Phosphorgehalt bis auf 0.2% entphosphorn konnte. Der Proceß der Entphosphorung des Roheisens blieb aber vorläufig noch ein Problem. Da machte G. T. Snelus die mit den Grüner'schen Ansichten übereinstimmende Beobachtung, daß in einem Bessmerconverter, welchen er mit einem Kalkfutter versehen hatte, viel phosphorärmeres Bessmereisen erhalten wurde, als für gewöhnlich. Auf alle diese Thatfachen baut sich nun endlich der hochwichtige basische Proceß von Thomas und Gilchrist auf, der auf Benutzung eines Converters mit basischem Futter und Zugabe von Kalk zum geschmolzenen Eisen beruht. Das Kalkfutter der Birne wird nach dem Verfahren von E. Riley

erhalten: man brennt Dolomit bei sehr hohen Temperaturen, pulvert den Rückstand und mischt das Pulver mit Kohlentheer. Hieraus formt man Ziegeln und setzt den Converter damit aus oder man überkleidet ihn auch direct mit der cementartigen Masse. Die beim basischen Proceß gewonnene Schlacke ist phosphorsäurehaltig und dient daher als künstliches Düngemittel; sie kommt zu Pulver vermahlen in den Handel.

## Nidel.

Atomgewicht des Nidels. — Von E. Zimmermann, der im März 1885 verstarb, wurden auf Atomgewichtsbestimmungen von Nidel und Kobalt bezügliche Aufzeichnungen hinterlassen, welche durch G. Alibegoff und G. Krüß veröffentlicht worden sind<sup>1)</sup>. Namentlich sollte die Frage entschieden werden, ob die genannten beiden Elemente tatsächlich nahezu gleiche Atomgewichte besitzen oder nicht. Das Atomgewicht des Kobalts war bisher zu 58.49 bis 59.87 und dasjenige des Nidels zu 57.9 bis 59.13 gefunden worden. Besondres Zutrauen hatten die von Russell ausgeführten Untersuchungen gefunden, nach denen  $\text{Co} = 58.61$  und  $\text{Ni} = 58.55$ . Von L. Meyer waren 1883 in seiner Atomgewichtstafel die Atomgewichte  $\text{Co} = 58.6$  und  $\text{Ni} = 58.6$  angenommen worden. Gleichwohl ließ es die von Mendelejeff und L. Meyer durchgeführte natürliche Klassificirung der Elemente nicht möglich erscheinen, daß die Atomgewichte beider Elemente gleiche Größen sein sollten. Aus diesen Ursachen nahm Zimmermann die Untersuchungen wieder auf und bemühte sich, durch größte Reinheit der verwendeten Präparate, wie analytische Verarbeitung größerer Substanzmengen, als man bisher benutzt hatte, genaue und sichere Resultate zu erhalten. Er ging für Nidel hierbei vom Nideloxydul  $\text{NiO}$  aus, welches er im Wasserstoffströme reducirte. (Das reine Nideloxydul zeigte übrigens andere Eigenschaften, als man meist für diese Verbindung angeführt findet: es ist schön hellgrün, nicht magnetisch, wird beim Erhitzen auf Platin tief gelb, beim Erkalten wieder grün, löst sich beim Erwärmen in Salzsäure ohne Chlorentwickelung und ebenso in Salpetersäure mit grüner Farbe

1) Liebig's Annalen 232. 1886. S. 324.



auf und ist in Schwefelsäure schwer löslich.) Dagegen wurde das Atomgewicht des Kobalts vom Kobaltoxyduloxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  aus bestimmt, indem man dasselbe durch Glühen in Kohlenoxyd zu Kobaltoxydul umwandelte und letzteres im Wasserstoffströme reducirte. Die gefundenen Atomgewichte für Kobalt und Nickel waren,  $\text{O} = 15.96$  gesetzt,  $\text{Co} = 58.74$  und  $\text{Ni} = 58.56$ . Sonach sind die Atomgewichte der beiden Elemente nicht identisch, liegen sich aber allerdings sehr nahe.

**Verlegung von Kobalt und Nickel.** — In Gemeinschaft mit F. W. Schmidt suchte G. Krüß das Atomgewicht von Kobalt wie Nickel noch auf andrem Wege zu bestimmen, um so die Zimmermann'schen Werthe zu controliren. Sie wählten dazu die Methode von E. Winkler bei welcher man durch gewogene Mengen Metall, — hier also Kobalt oder Nickel —, das Gold aus Natriumgoldchloridlösung ausscheidet und die Menge des abgeschiedenen Goldes im Verhältnisse zu der angewendeten Menge Kobalt oder Nickel feststellt, also die Atomgewichte der letzteren auf Gold bezieht. Krüß kam hierbei zu der Ueberzeugung, daß Kobalt wie Nickel keine einfachen Körper seien<sup>1)</sup>. Wurde nämlich durch Kobalt gefälltes Gold wiederum gelöst und alsdann mit schwefliger Säure aus der Lösung abgeschieden, das Gold aber nunmehr ausgewaschen, so verschwand nach und nach die röthliche Farbe des ablaufenden Wassers (von Kobaltchlorür herrührend) und das Wasser nahm eine kaum merkliche Grünlichfärbung an. Beim Eindampfen dieser letzten Waschwässer in einer Platinschale und Glühen des Rückstandes hinterblieb sehr wenig Substanz, welche sich in Salzsäure beim Erwärmen mit schön grüner Farbe auflöste. In der Kälte war die Lösung fast farblos. Sie gab auf Zusatz von Ammoniak eine weiße Fällung (ein Hydroxyd), welche im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich war. Durch Reduction erhielt man aus dem Hydroxyd ein schwarzes Metall, durch Sulfurirung ein schwarzes Sulfid. — Ganz ähnlich verhielt sich durch Nickel gefälltes Gold: nach dem Lösen und erneutem Fällen desselben mit  $\text{SO}_2$  ergaben sich beim Auswaschen des Niederschlags schließlich Waschwässer, deren Abdampfrückstand nach dem Glühen sich in warmer Salzsäure mit

1) Chemil. Ztg. 13. 1889. S. 93. 112. — Berl. Ber. 22. 1889. S. 11.

grüner Farbe auflöste; aus dieser Lösung fällte Ammoniak das schon erwähnte in  $\text{NH}_3$  unlösliche weiße Hydroxyd. — Eine Anreicherung mit dem Dryde des unbekannten Elements war zu erreichen, indem Schwefelnidel so lange mit Schwefelammonium ausgezogen wurde, als sich noch davon etwas löste; der unlösliche Rückstand war reicher an dem Dryde des neuen Elements als das ursprüngliche Präparat. Das Dryd ist in schmelzendem Alkali löslich, während Kobalt- und Nideloxyde diese Eigenschaft nicht besitzen, daher man dieselbe zur Reindarstellung des Dryds benutzen kann. 50 g Nideloxyd lieferten etwa 1g weißes Dryd. Das Dryd zeigte durchaus neue chemische Eigenschaften: so wird es aus der salzsauren Lösung auch durch Ueberschuß von Ammoniak gefällt, in gleicher Weise durch Kalilauge; so liefert es ein weißes Chlorid, welches sich in Salzsäuredampf grünlich färbt; so läßt es sich durch Glühen im Wasserstoffströme nicht reduciren u. s. w.

G. Krüß hat später ein Patent auf Zerlegung des technischen Nidels und seiner Salze in reines Nidel genommen (D. R.-P. 48547 v. 12 I. 1889). Darnach ist technisches Nidel eine Legirung aus 98% reinem Nidel und 2% eines fremden Metalls. Liegen Lösungen von technischem Nidel vor, welche reich an dem fremden Metall sind, so giebt man zu den neutralen Lösungen so lange ammoniakalisches Ammoniumoxalat, bis der entstandene Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, und dann noch so lange neue Mengen des Reagens, bis auch nach einigem Stehen keine vermehrte Fällung des basischen Oxalats von dem fremden Metall mehr eintritt. Man gießt vom Bodensatz ab und dampft die Lösung ein, glüht den Rückstand stark und löst ihn in Salzsäure. In die heiße Lösung trägt man Natriumcarbonat ein und erhitzt dann so lange weiter, bis die Rückstände geschmolzen sind. Die Schmelze bringt man in kaltes Wasser: Hydroxyd des reinen Nidels scheidet sich ab, während eine Natriumverbindung des Dryds vom fremden Metall (das also noch nicht vollständig gefällt war) sich auflöst. Das Nidelhydroxyd wird in Säure gelöst, zur Lösung Essig-, Wein- oder Citronensäure gegeben (um die Fällung von Aluminiumhydroxyd zu verhindern) und dann abermals mit Natronlauge oder auch mit oxalsäurem Ammon gefällt. Nur Verbindungen des reinen Nidels gehen in den Nieder-

schlag. — Eine andere Trennungsmethode wäre die, eine Nidelsulfatlösung aus technischem Nidel mit Zinkstaub zu erwärmen, wobei reines Nidel ausfällt, Zinkulfat in Lösung geht und das Sulfat des fremden Metalls in Lösung bleibt. — Die Reinigungsarbeiten müssen mit derselben Substanz mehrfach hintereinander wiederholt werden.

Gegen diese Angaben von Krüß hat sich alsbald lebhafter Widerspruch erhoben<sup>1)</sup>. Zunächst wies C. Winkler darauf hin, daß bei richtiger Arbeit ein durch reines Kobalt oder Nidel gefälltes Gold keineswegs von den fallenden Metallen noch Beträge enthält, wie Krüß gefunden hatte. Vielmehr wird eine solche Beimischung zum Golde durch einen Allaligehalt von Kobalt und Nidel bedingt, den die letzteren stets besitzen wenn sie im schwammigen oder gesinterten (also nicht im geschmolzenen) Zustande angewendet werden. Wird das Nidel auf einer Kalkunterlage im Gassauerstoffsgebläse geschmolzen, so scheidet es nachher aus der neutralen Natriumgoldchloridlösung genau die äquivalente Menge von völlig reinem Golde aus. Allerdings wird das Gold eisenhaltig, falls im Nidel Eisen enthalten war. Auch sonst hat Krüß in minder wichtigen Punkten die nöthige Genauigkeit fehlen lassen, und schließlich ist es Winkler nicht gelungen, das Vorhandensein eines fremden Elementes zu beobachten. In letzter Beziehung gelangte auch Fleitmann zum gleichen Ergebnisse: er konnte kein fremdes Metall in Nidel oder Kobalt entdecken und glaubt daher behaupten zu dürfen, daß ein solches nur in sehr geringen Spuren vorhanden sein könne, ohne auf die Eigenschaften des Nidels von Einfluß zu sein, und daß die Methoden der Reinigung von technischem Nidel, welche an Krüß patentirt wurden, theils nicht neu, theils unpraktisch sind. Allerdings enthält Nidel wie Kobalt eine große Menge Verunreinigungen, wie Blei, Zink, Arsen, Mangan, Molybdän, Aluminium, Chrom, Cer, Kieselsäure u. s. w., und es ist kein Zweifel, daß namentlich Arsen- und Kieselsäure, sowie Thonerde, eine gewisse Löslichkeit der Hydroxyde von Nidel und Kobalt in Laugen bedingen. Wird diese Lösung dann entsprechend der Vorschrift von Krüß mit

1) Berl. Ber. 22. 1889. S. 890. — Chemil. Ztg. 13. 1889. S. 757. — Chem. Centralbl. 60. 1. 1889. S. 504.

Salzsäure bis zur erneuten Lösung des Niederschlags und dann mit Ammoniumcarbonat versetzt, so erhält man ein Gemisch der verschiedensten Oxyde und Carbonate gefällt, welches wahrscheinlich die Ursache zur Annahme eines fremden Metalls in Kobalt und Nidel gegeben hat. Dieselbe Ansicht spricht auch L. L. de Koninck aus: vermuthlich hatte Krüß ein Gemisch von Oxyden des Mangans, Magnesiums, Aluminiums nebst Spuren von Eisen, Kobalt und Nidel unter den Händen. — Sonach muß jedenfalls die Bestätigung der Angaben von Krüß abgewartet werden, ehe man von einer Zerlegbarkeit des Kobalts und Nidels sprechen darf.

Gewinnung des Nidels. — Ueber die Metallurgie des Nidels in den Vereinigten Staaten hat W. P. Blake einige Mittheilungen gemacht.<sup>1)</sup> Die ersten Versuche mit Nidel stellte in Nordamerika Feuchtwanger 1837 an, der Ein- und Dreicentstücke aus der nach ihm benannten Legirung fabricirte. Aber erst 1857 wurden Nidelmünzen in den Vereinigten Staaten eingeführt. Ein weiterer Fortschritt für die Nidelindustrie wurde gemacht, als man das elektrolytische Vernideln kennen lernte. Die Hauptnidelgruben der Vereinigten Staaten befinden sich in Lancaster Gap, Pennsylvanien. Sie gehören J. Wharton, der in Camden, gegenüber Philadelphia, eine Fabrik besitzt. Wharton vermochte auch 1878 in Paris größere Mengen reinen Nidels auszustellen. Die Herstellung von schmiedbarem Nidel bezeichnete einen großen Fortschritt. Weiter führte Fleitmann in Sferlohn die Methode des Zusatzes kleiner Magnesiummengen zum Nidel ein, wodurch völlige Hämmbarkeit des Nidels erzielt wird. Das Magnesium verwandelt sich in Magnesia und Graphit wird ausgeschieden. Die Menge des Magnesiums beträgt nur 28 g auf 26 kg Nidel. So behandeltes Nidel kann gewalzt und gezogen werden. Endlich hat die Nidelindustrie durch Plattirung von Eisen oder Stahl ziemlich Erfolge zu verzeichnen. Das Eisen muß dabei ganz glatt und sauber sein; das Ganze geht, wenn es auf die richtige Temperatur erhitzt ist, durch Walzen, wobei man das Nidel vor dem Abblättern zu schützen hat. — Viel ausführlicher ist der Bericht von R. Flechner über

1) Chem. News 43. 1883. p. 87.

Nickelfundstätten und Nickelherstellung.<sup>1)</sup> Seit 1824 ist das Nickel durch v. Gersdorff bei uns in die Metallindustrie eingeführt; durch die derzeit sehr allgemein benutzten Nickelscheidmengen hat das Metall eine allgemeinere Bekanntheit erworben, wozu die häufige Anwendung von Vernickelung kommt. Die Nickelherze lassen sich in 3 Gruppen einordnen: 1. nickelhaltige Schwefelkiese; 2. Nickelliese, d. h. Verbindungen mit Arsen und Schwefel unter Beimischung von Kobalt-, Antimon- und Kupferverbindungen; 3. oxydische Nickelherze. In Europa kommen vorzugsweise Erze der ersten Gattung vor; namentlich von Bedeutung sind die nickelhaltigen Magnetkiese Scandinaviens (Kangerö, dann auch Kragerö und Kristiansand in Norwegen; Alesva in Schweden). In Deutschland finden sich nickelhaltige Pyrite bei St. Blasien im Schwarzwald und bei Dillenburg in Nassau. Nickelarsenide kommen bei Dobbschau in Ungarn, Schneeberg in Sachsen, Schladming in Steiermark und Leogang im Salzburgischen vor. In Amerika sind die reichsten Aufschlüsse in den Küstengebirgen des Nordens zu suchen (Wallace am Huronsee, Lancaster-Gap in Pennsylvania, La Motte in Missouri, Chatam in Connecticut). Auch hier wiegen die pyritischen Erze vor; Chatam liefert Arsenide; endlich das Pinegebirge in Oregon oxydisches Erz. In Australien ist seit 1873 auf Neukaledonien ein mächtiger Pyromelitgang entdeckt (Pyromelit oder Pimelith =  $(Al, Ni)_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ), dessen Gestein bis zu 24% Nickeloxyd enthält.

Die metallurgische Verarbeitung der Nickelherze ist recht verschieden. In Norwegen und Schweden werden die nickelhaltigen Pyrite in offenen Häufen geröstet und dann im Schachtofen auf Rohstein von 5–8% Nickelgehalt verblasen. Hieraus erzeugt man einen Konzentrationsstein mit 20–30% Ni (durch wiederholtes Rösten und Durchstechen im Schachtofen), der in einer Art Frischfeuer oder dgl. zu einem eisenarmen bis eisenfreien Kupfer-Nickel-Feinstein raffinirt wird. Letzterer wird als solcher verkauft oder durch Röstprocesse völlig entschwefelt und hierauf in Ziegeln oder gußeisernen Retorten mit Kohlenpulver einer reducirenden Glühung ausgesetzt, deren Endprodukt eine Art Schwammnickel ist. —

1) Oesterr. Ztschrft. f. Berg- und Hüttenw. 35. 1887. S. 63. 80.

Auch die Verarbeitung des Rohsteins auf nassem Wege ist (in Sägmjra) erfolgreich durchgeführt worden; der Rohstein wurde mit kalter verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, wobei Eisenvitriol als Nebenprodukt abfällt, und der Rückstand bis auf 15% Nickelgehalt concentrirt wurde. — Die Verarbeitung des Concentrationssteins in der Kaiser'schen Hütte in Raumburg a. Bober erfolgte in der Weise, daß man den Stein zuerst in Raffiniröfen mit Chamotteherd von seinen 3—5% Eisen befreite, dann entschwefelte und hierauf das Kupfer-Nickel-oryd mit verdünnter Schwefelsäure unter Dampfzulaß auszog, bis ein Rückstand von 80% Nickel und 20% Kupfer erreicht war. Mit dem Kupfer ging nur sehr wenig Nickel in Lösung (1 Th. Ni auf 18—20 Th. Cu), welches wiedergewonnen wurde; der Kupfervitriol bildete ein werthvolles Nebenprodukt. — Die Arsennickelerze werden überall durch Schmelz- und Glühprozesse auf Concentrationsprodukte gebracht, welche dann auf trockenem oder nassem Wege weitere Verarbeitung finden. Die gewöhnlichste Arbeit auf nassem Wege beginnt mit der Befreiung des Rohstoffs von Arsen und Schwefel, worauf das Röstprodukt in Salzsäure gelöst wird. Hierauf fällt man mit Kalkstein erst das Eisen, dann das Kobalt, endlich das Nickel mit Kaltmilch. Kupfer, Arsen und Antimon kann man durch Schwefelwasserstoff, Arsensäure auch als Eisenverbindung abscheiden. In Schladming in den österreichischen Alpen (Tauern) verfährt man wie folgt. Die Erze (mit 11% Ni, 0.5—1% Co, bis 1% Cu; seltener auch 35—40% Ni) werden in offenen Stadeln geröstet und dann mit Quarzzusatz im Krummofen durchgestochen. Hierbei ergiebt sich eine Rohspeise mit 45—48% Ni, welche im Gasflammosen mit sauren Zuschlägen raffinirt wird. Hierbei ist das Metallbad nur theilweise mit Schlacke bedeckt, welche sich mit Eisenoxydul sättigt und so lange abgezogen und durch erneuten Zusatz wieder erzeugt wird, bis sich ein bläuliches Glas zeigt. Jetzt giebt man keinen Schlackenzuschlag mehr, beseitigt aber die metallischen Krusten des Bades, so lange dieselben hierfür stark genug sind. Ist dies nicht mehr der Fall, so ist das Bad eisenfrei und enthält 58—60% Ni. Man läßt in Tiegel ab, pocht die erstarrte Speise und unterwirft sie einem Röstproceß, erst bei mäßigem Feuer, bis das Pulver an Volumen beträchtlich zugenommen hat und hellgrün geworden ist.

dann bei bis zur Weißgluth ansteigenden Hitze unter zeitweiser reducirender Einwirkung, wobei das Volumen abnimmt und dunkelbraune Färbung auftritt. Jetzt enthält das Pulver nur noch 1—2% Arsen als Arsensäure, aber schon 5—15% metallisches Nidel. Das Röstprodukt wird feingemahlen und mit 6% Chilisalpeter und 6% reiner calcinirter Soda vermischt, worauf man das Gemenge mehrere Stunden lang einer schwachen Rothgluth aussetzt. Hierbei geht alles Arsen in arsensaures Natrium über. Der Glührückstand wird mit Wasser ausgelaugt, wobei das Natriumarfenat in Lösung geht. Das ausgewaschene Oxyd wird im Flammofen getrocknet, fein gesiebt und mit Kornmehlkleister zu einem Teige angerührt, den man in Platten formt. Hieraus schneidet man Würfel, welche in Graphittiegeln mit Zwischenlagen von Kohlenpulver zur Weißglühhitze gebracht werden. Die Würfel schwinden hierbei beträchtlich und werden gänzlich metallisch, so daß sie direct in den Handel gebracht werden können. — Die oxydischen Erze endlich sind durch den Garnierit von Neukaledonien, (bis zu 24%  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , außerdem Eisenoxyd, Kobaltoxydul, Kieselsäure bis 48%, Magnesia von 12—22%, etwas Thonerde) typisch vertreten. Man röstet sie in hohen Schachtöfen zu einem Rohnidel mit 50—70% Ni und raffinirt dasselbe im Flammofen zu eisenfreiem Nidel. Oder man rührt das gepulberte Erz mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure an, wobei sich unter starker Erhitzung eine feste Masse bildet, die man mit Wasser auskocht. Hierbei geht der ganze Nidelgehalt in Lösung. Man giebt eine dem Nidelsulfat äquivalente Menge schwefelsaures Ammon zu und scheidet das Ammoniumnidelsulfat durch Krystallisation aus. Die Krystalle werden von neuem gelöst, das Nidel als Oxalat gefällt und letzteres durch Glühen in Nidelpulver verwandelt.

B. Manchés<sup>1)</sup> will einen fast eisenfreien Nidelstein erhalten, indem er zunächst einen Rohstein herstellt, dann diesen in der Bessemerbirne so lange im Luftstrome umschmilzt, bis das Eisen oxydirt ist. Die so erhaltene Masse soll noch 1—2% Eisen und 15—20% Metalloide enthalten (D. R.-P. 29006).

1) Dingl. p. J. 254. 1883. S. 271. — Chemil.-Ztg. 13. 1889. S. 909.

Das rohe Metall (in Blöcken oder Platten) soll dann bei Rothgluth unter Anwendung von Oxydationsmitteln an der Oberfläche oxydirt werden, worauf man es in Tiegeln oder Flammenöfen unter Zusatz eines Natronsalzes als Flußmittel einschmilzt. Das Oxyd wird hierbei durch die fremden Bestandtheile, welche leichter oxydirbar sind als Kobalt und Nickel, reducirt, also z. B. S als  $\text{SO}_2$  beseitigt, Fe in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verwandelt. Letzteres geht in das Flußmittel über und wird also verschlackt. (D. R.=P. 47444). — Ein ganz ähnliches Verfahren zur Reinigung von Rohnickel hat schon P. E. Gilchrist<sup>1)</sup> angegeben, der das Rohnickel in der Bessemerbirne unter Zugabe von Kalk oder Kieselsäure einschmilzt und Luft einbläst. Hierbei erfahren die Verunreinigungen Oxydation, die Oxyde werden verschlackt (Engl. P. 1690). Nicht ausgeschlossen ist bei diesem Verfahren die Möglichkeit, daß das Nickel oxydhaltig wird. Oxydfreies Nickel bekommt man nach G. Selve und F. Lotter<sup>2)</sup>, wenn man das Nickeloxyd mit Manganoxyd vermischt ohne Schmelzung reducirt und dann den manganhaltigen Nickelschwamm einschmilzt, wobei nur das Mangan Sauerstoff aufnimmt und sich verschlackt (D. R.=P. 25798).

Eigenschaften des Nickels. — Das Nickel gleicht in seinen Eigenschaften dem Eisen ganz außerordentlich. Es ist wie dieses sehr schwer schmelzbar, und zwar um so schwerer, je reiner es ist. Man kann es dehnbar, schweißbar, schmiedbar machen; es ist magnetisch, wird unter Umständen passiv, vereinigt sich mit Kohlenstoff u. s. w. Die chemischen Analogien sind ebenfalls große und hinlänglich bekannte. Neu hingegen und daher besonders interessant, sind die schon genannten beiden letzten Eigenschaften des Nickels: unter Umständen passiv zu werden, und weiter ein Kohlenstoffnickel zu bilden. Die erste Beobachtung wurde von Edme, die letztere von Bebal gemacht. Nach E. R. Edme<sup>3)</sup> wird käufliches Nickel schon in gewöhnlicher Salpetersäure sofort passiv; ebenso ist Nickel, welches elektrolytisch aus ammoniakalischen Lösungen von Nickelchlorür oder Nickelnitriol dargestellt war, ohne Weiteres passiv. Diese letztere Beobachtung und die weitere, daß stichstoffhaltiges Eisen

1) Chem. Ind. 6. 1883. S. 7.

2) Chemil. Ztg. 8. 1884. S. 770.

3) Compt. rend. 106. 1888. p. 1079.



passiv ist, lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß der Stickstoffgehalt die Ursache der Passivität sei. Der Versuch zeigte denn auch, daß elektrolytisch gefälltes Nidel beim Erhitzen in reinem Wasserstoff Ammoniak abgibt; da aber das Nidel auch nach 7—8 stündigem Glühen passiv blieb, ist anzunehmen, daß es einen Theil des Stickstoffs hartnäckig zurückhält.

L. Pebal<sup>1)</sup> knüpft an die Thatsache an, daß schmelzendes Nidel Kohlenstoff aufnimmt; derselbe scheidet sich unter Umständen beim Erkalten in Krystallschüppchen wieder ab. Versuche zeigten, daß neben freiem (graphitischem) auch gebundener Kohlenstoff im Rohnidel enthalten war und daß ähnlich wie beim Eisen mehr Kohlenstoff chemisch gebunden wird, wenn man für rasches Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande sorgt. Auf alle Fälle löst aber Nidel weit weniger Kohlenstoff auf, als Eisen thut. Mit 1.4% C scheint für Nidel das Maximum erreicht zu sein. Eine Probe langsam erstarrtes Rohnidel enthielt 0.98% graphitischen und 0.26—0.28% gebundenen Kohlenstoff; eine schnell erstarrte Probe dagegen 0.78% freien und 0.61% gebundenen Kohlenstoff. — Als sich L. Mond, C. Langer und F. Duindé<sup>2)</sup> mit Versuchen beschäftigten, Kohlenoxyd aus Generatorgas zur Benutzung in der Mond-Langer'schen Gasbatterie zu gewinnen, machten sie die folgenden höchst interessanten Beobachtungen. Fein vertheiltes Nidel reducirt bei 350—450° aus Kohlenoxyd einen Theil des Kohlenstoffs, wobei das Kohlenoxyd in Kohlen säure übergeht und Kohlenstoffnidel entsteht. Das kohlenstoffreichste darstellbare Produkt enthielt 85% Kohle und 15% Nidel. Es wurde hierbei eine flüchtige Kohlenoxydverbindung des Nidels beobachtet, welche man wie folgt erhält. Man reducirt in einer Verbrennungsröhre Nideloxyd durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 400°. Ist das reducirte Nidel auf 100° erkaltet, so leitet man ohne weiteres Erhitzen reines trocknes Kohlenoxyd darüber und läßt das austretende Gas eine stark gekühlte Röhre passieren. Es verdichtet sich hier eine farblose Flüssigkeit, welche unter 151 mm Druck bei 45° siedet und  $D = 1.3185$  bei 17° besißt. Bei  $-25^{\circ}$

1) Liebig's Annalen 233. 1886. S. 160.

2) Chemil. Ztg. 14. 1890. S. 1123.

erstarrt sie zu nadelförmigen Krystallen. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Sie löst sich in Alkohol, Benzol, und Chloroform und wird durch verdünnte Alkalien und Säuren nicht verändert, aber durch conc. Salpetersäure oxydirt. Nickelkohlenoxyd reducirt Kupfer und Silber aus ihren ammoniakalischen Salzlösungen und zerfällt bei  $180^\circ$  zu Nickel und Kohlenoxyd. Aus dieser Zersetzung folgte das Atomgewicht des Nickels zu  $58.52-58.64$ . Da Kobalt in keiner Weise die gleiche Reaction giebt, so kann man das Kobalt vom Nickel befreien, indem man es in angeführter Weise im Strome von Kohlenoxyd erhitzt.

Technisch sehr wichtig sind die Methoden, welche gut behandbares, walzbares, hämmerbares Nickel liefern oder sich auf die Schweißbarkeit desselben beziehen. Die Société Fonderie de Nickel in Paris <sup>1)</sup> will ein ductiles und hämmerbares Nickel durch Schmelzen des Rohmetalls mit  $12^\circ$  Ferrochankalium oder Chankalium und Mangansuperoxyd erhalten. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, wird die Hitze so gesteigert, daß man das Metall gießen kann. Die spätere Verarbeitung des Metalls soll durch Zusatz einer kleinen Aluminiummenge sehr erleichtert werden (Engl. Pat. 2243). — Die Berndorfer Metallwaarenfabrik will walz- und schmiedbares Nickel hauptsächlich durch Beseitigung des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalts im Rohnickel erzeugen <sup>2)</sup>. Zu diesem Zwecke wird reines Nickeloxyd in Stücke geformt, welche man bei mäßiger Hitze reducirt. Es entstehen so poröse Würfel, die man mit einer vierprocentigen Lösung von mangan- oder übermangan-saurem Kalium durchtränkt. Die Würfel werden dann getrocknet und im Tiegel geschmolzen, wobei das Manganat oder Hypermanganat den Kohlenstoff oxydirt. Fließt das Metall, so setzt man etwas „schwarzen Fluß“ (erhalten durch Glühen von Weinstein unter Luftabschluß) und Kohle zu. Die entstehenden Kaliumdämpfe, sowie der Kohlenstoff beseitigen noch im Nickel zurückgehaltenen Sauerstoff. Eine andre Methode ist die, das Nickel unter einer Holzkohlenschicht zu schmelzen und dann 0.001 vom Nickel an Alu-

1) Chem. Ind. 7. 1884. S. 222.

2) Dingl. polyt. Journ. 254. 1884. S. 315.

minium oder Calcium (?) einzutragen (D. R.-P. 28989). — Die Schweißung des Nidels, namentlich das Zusammenschweißen mit Eisen oder Stahl, hat besondere Schwierigkeiten. Nach Th. Fleitmann<sup>1)</sup> muß hierbei Luftabschluß stattfinden. Man vernietet oder verstemmt die Ranten der zum Zwecke des Verschweißens aufeinander gelegten Metallplatten oder Platinen, legt aber zur besseren Erreichung des Luftabschlusses schmale Streifen von Zinn oder Blei zwischen die Ranten, ehe man schweißt. Auch kann man die Platten seitlich mit feuerfestem Thon verstreichen oder die Ranten an der Berührungsfläche verlöthen. Während der Erhitzung im Ofen preßt man weiter, um den Luftabschluß zu vervollständigen, die zu schweißenden Metalle zusammen (D. R.-P. 23500). Zur Schweißbarmachung setzt man dem Nidel Magnesium zu. A. S. Johnstone will statt dessen das Handelsmangan mit 95% Mn oder irgend ein Ferromangan verwenden; ein kleiner Eisengehalt wirkt nicht schädlich. Die Menge des zugesetzten Mangans beträgt 2—5%; seine Wirksamkeit beruht auf Sauerstoffentziehung. Ein schweißbares und duktils Nidel entsteht auch bei Reduktion eines Gemisches von Nideloxydul mit Zinkoxyd; die erhaltene Legirung muß rasch geschmolzen werden.

Nidelgefäße. — Ueber die Verwendung nidelplattirter Kochgeschirre sowie von Gefäßen aus reinem Nidel für Laboratoriumszwecke ist schon berichtet worden (Jahrg. 21. 1885. S. 373). Neuerdings hat A. Wanklyn<sup>2)</sup> reines Nidel für Schalen und Tiegel empfohlen. Ein Nideltiegel kostet nur den zehnten Theil eines Platintiegels und läßt sich in manchen Fällen wie der letzere verwenden; so kann man Aetkali ohne Gewichtsverlust des Tiegels darin schmelzen. Besonders geeignet sind Nidelschalen für die Wasser- und Milchanalyse. Diese Angaben werden freilich vielfach bestritten<sup>3)</sup>. So hebt L. Blount hervor, daß Nidelgefäße keine hohe Temperatur aushalten, sogar schon im Bunsenbrenner an Gewicht verlieren und sehr stark unter dem Ruße leiden. Dennoch meint er, sie seien verwendbar zu trocknen Verbrennungen in oxydirenden Flammen bei

1) Dingl. polyt. Journ. 251. 1884. S. 70.

2) Chem. News 54. 1886. p. 326.

3) Ebenda 54. 1887. p. 11. 16. 34. 38. — Chem. Centralbl. 18. S. 1129. — Chem. Ztg. 13. 1889. Rep. S. 308.

mäßiger Hitze und zu Schmelzungen mit ätzenden Alkalien, vielleicht auch mit Alkalicarbonaten und Barythydrat. B. Warren fand, daß die Nidelgefäße beim Glühen in der Flamme nur sehr wenig, in der ruhenden Flamme aber stark an Gewicht verloren. Er hält sie für geeignet zum Schmelzen mit Alkalien, aber nicht zum Eindampfen von Wasser, welches Magnesiumchlorid enthält. (Gleichzeitig macht er die interessante Mittheilung, daß englisches Würfelnidel stark vom Magneten angezogen wird, deutsches dagegen nicht. Das nicht magnetische Nidel enthielt eine geringe Menge Zinn und Spuren von Eisen.) Ganz ungünstige Resultate mit Nidelgefäßen erhielt L. Farrington bei ihrer Verwendung zur Milchanalyse, während J. Dagger constatirte, daß Nideltiegel sehr wohl verwendbar sind, so lange sie ausschließlich oxydirend erhitzt werden, daß man sie ohne Schaden zu Schmelzungen mit Natrium verwenden und ebenso Laugen darin eindampfen kann, daß man aber Erhitzung über dunkle Rothgluth, Schmelzungen mit Salpeter und Verflüchtigung vermeiden muß. M. Senff behauptet, daß die Tiegel aus Nidel nicht bloß durch Kohlenüberzüge leiden, sondern auch eine äußere Oxydschicht bekommen. — A. Rohde hat sich besonders mit den Nidelkochgeschirren beschäftigt und scheint zwar zuzugeben, daß dieselben durch organische Säuren angegriffen werden, kommt aber auf Grund verschiedener von anderer Seite angestellter physiologischer Thierexperimente mit Nidelsalzen und eigener Beobachtungen zu dem (von dem Birnbaum'schen abweichenden) Resultate, daß gute Nidelgeschirre ohne Gefahr zum häuslichen Gebrauche zu verwenden seien. — Alles in allem genommen wird die vorsichtige Hausfrau wie der gewissenhafte Analytiker wohl thun, von einer Benutzung der Nidelgefäße abzusehen; höchstens kann letzterer sie statt der silbernen Schalen und Tiegel für Schmelzungen mit Alkalien, sowie vielleicht zu quantitativen Arbeiten benutzen.

## Organische Verbindungen.

### Ameisensäure.

Vorkommen. Die Ameisensäure  $\text{HCOOH} = \text{CH}_2\text{O}_2$  das erste Glied der Fettsäurereihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ , ist bekanntlich

in der Natur außerordentlich verbreitet. Ihren Namen verdankt sie dem Auftreten in den Ameisen, die sich ihrer als einer Waffe bedienen, ferner in den Brennhaaaren der Brennnesseln, im Nairwuchs der Nadelhölzer u. s. w. (E. Borgmann<sup>1)</sup>) hat sie noch in einer großen Anzahl von Pflanzen nachgewiesen. Speciell bei den chlorophyllführenden Pflanzen steigt der Gehalt an Ameisensäure (und Essigsäure), wenn man ihre Assimilation (Aufbau der Pflanzen, Wachsthum) durch Entziehung von Licht unterbrückt, woraus zu schließen ist, daß die beiden Säuren Produkte des regressiven Stoffwechsels sind. Als Produkt des regressiven Stoffwechsels (der Zerstörung unbrauchbar gewordener Körperbestandtheile) tritt Ameisensäure auch im thierischen Körper auf. Während aber der gesunde Körper die Ameisensäure zu Wasser und Kohlensäure oxydirt und nie als solche austreten läßt, fand (E. Le Nobel<sup>2)</sup>) im Harn von Zuckerkranken Ameisensäure vor. Interessant ist die von R. Müllenhoff<sup>3)</sup> beobachtete Thatsache, daß die Bienen den Honig beim Verbedeln mit Ameisensäure versehen, indem sie ihre Hinterleibspitze mit hervorgebrücktem Giftstachel und daran hängenden kleinen Gifttröpfchen in die halbgeschlossene Zelle stecken. Der aus gedeckelten Zellen entleerte Honig besitzt bedeutend größere Haltbarkeit, als der aus ungedeckelten Zellen stammende. Wahrscheinlich liegt dies an der sehr kräftigen antiseptischen Wirkung, welche Ameisensäure besitzt; auch künstlich mit Ameisensäure versetzter Honig hielt sich besser als solcher ohne diesen Zusatz. Nach (E. List<sup>4)</sup>) findet sich Ameisensäure in allen Sorten von Rum, sodaß ihre Gegenwart darin kein Beweis von Verfälschung ist. Doch ist sie darin jedenfalls nicht frei, sondern als Ester vorhanden.

**Darstellung.** — Die gewöhnliche Darstellungsweise für Ameisensäure geht bekanntlich von der krystallisirten Oxalsäure aus, welche man mit wasserfreiem Glycerin langsam auf 75—90° erhitzt. Hört die Kohlensäureentwicklung auf, so setzt man von neuem Oxalsäure zu und kann beliebig lange in gleicher Weise weiter arbeiten. Der Proceß liefert zuerst sehr verdünnte, dann immer stärkere Ameisensäure, bis schließlich

1) Chemit. Ztg. 7. 1883. S. 204.

2) Ebendas. 10. 1886. Rep. S. 219.

3) Ebendas. 8. 1884. S. 1411.

4) Ebendas. 7. 1883. S. 203.

eine solche von 56% abdestillirt. Das hat seine Ursache darin, daß die Oxalsäure zuerst in Wasser, Kohlensäure und Ameisensäure zerfällt:  $C_2H_2O_4 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2O + CH_2O_2$ ; letztere verbindet sich sofort mit dem Glycerin zu Ameisensäuremonoglycerid:  $CH_2O_2 + C_3H_5(OH)_3 = H_2O + (CHO_2)C_3H_5(OH)_2$ . Bei diesen Anfangsoperationen wird also viel Wasser frei. Setzt man nun frische Oxalsäure zu, so bewirkt deren Krystallwasser eine Art Verseifung des Ameisensäuremonoglycerids:  $2(HCOO)C_3H_5(OH)_2 + (C_2H_2O_4 + 2H_2O) = 2HCOOH + 2C_3H_5(OH)_3 + C_2H_2O_4$ , worauf natürlich sofortige Neubildung des Esters aus Glycerin und Oxalsäure folgt. Hierbei wird aber beträchtlich weniger Wasser frei, als bei der in erster Linie aufgeführten Reaction, so daß die abdestillirende Säure jetzt stärker ist. — Die 50—56 procentige Säure, welche man schließlich erhält, kann man nun nach dem Verfahren von Maquenne in concentrirte Ameisensäure verwandeln<sup>1)</sup>; man destillirt nämlich die verdünnte Säure mit concentrirter Schwefelsäure bei Temperaturen unter 75°. Auf Säure von 45—50% nimmt man das gleiche Gewicht Schwefelsäure von 66° B und erhält als Destillat eine Säure von 84—85%. Destillirt man diese nochmals mit nur dem halben Gewicht Schwefelsäure und bei ungefähr 65°, so geht Ameisensäure von 98% über. Der Verlust beträgt im ersten Falle etwa 3, im letzten 10% höchstens. Den Destillationsrückstand verdünnt man mit Wasser und destillirt weiter, wobei verdünnte Ameisensäure übergeht. Aus dieser kann man ameisen-saures Natrium darstellen, welches durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure reine Ameisensäure liefert. Nach Martinon<sup>2)</sup> ist die Ameisensäure als Ersatz für Essigsäure in den Gewerben verwendbar. Zu ihrer Darstellung soll sich die Methode von Merz und Tibirica empfehlen, bei welcher Kohlenoxyd über Natronkalk geleitet wird (6 Th. Kalk auf 1 Th. Natron, Temperatur 250 bis 260°). Hierbei entsteht ameisen-saures Natron, jedoch wird nur ein Viertel des Natrons in dieser Weise umgewandelt. Bemerkt sei, daß die ursprüngliche Ausführung der Methode<sup>3)</sup> feuchtes Kohlenoxyd, lothren Natronkalk und Temperaturen unter 220° verlangt,

1) Bull. Soc. Chim. 50. 1888. p. 662.

2) Chem. Centralbl. 19. 1888. S. 1408.

3) Berl. Ber. 10. 1877. S. 2117. — 13. 1880. S. 23.

da sonst Wasserstoff und Carbonat entstehen soll. Die Reaktionsgleichungen wären:  $\text{Ca}(\text{OH})(\text{ONa}) + \text{CO} = \text{HCOONa} + \text{CaO}$ ; bei Ueberhitzung:  $2\text{Ca}(\text{OH})(\text{ONa}) + \text{CO} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CaO} + \text{H}_2$ .

**Eigenschaften.** — Die reine Ameisensäure ist bekanntlich eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von durchdringend saurem Geruche mit stark ägender Wirkung. Sie besitzt  $D = 1.2211$  bei  $20^\circ$  und siedet bei  $99.9^\circ$ . Nach L. Maquenne<sup>1)</sup> zerfällt die Ameisensäure, wenn man sie bei Druderniedrigung siedeln läßt, theilweise, beim Durchstreichen durch ein rothglühendes Rohr vollständig. Sie ist nach J. B. Schnezler<sup>2)</sup> ein vorzügliches Antiseptikum; so hielt z. B. das Bacterium subtile (Heubazillus) das kochende Wasser eine Stunde lang aus, ohne getödtet zu sein, während Ameisensäure dies sofort that, und zwar noch im Verhältniß von 1 Ameisensäure auf 1000 Wasser. — Um übrigens die Reinheit der Ameisen- von Essigsäure zu prüfen, empfiehlt E. Fahn<sup>3)</sup> 1 g 25 procentige Ameisensäure mit 5 g Wasser zu verdünnen und dann mit 1.17 g Quecksilberoxyd 10 Minuten lang zu erhitzen. Es wird alsdann filtrirt; das Filtrat muß neutral sein. Die Reaction beruht auf der Eigenschaft der Ameisensäure durch Quecksilberoxyd zu Kohlensäure und Wasser oxydirt zu werden, während Essigsäure unverändert bleibt; ist solche vorhanden, so müßte also das Filtrat sauer reagiren.

**Ester und Salze.** — Gewöhnlich wird angegeben, daß Ameisensäuremethylester  $\text{HCOOCH}_3$  durch Einwirkung von Chlor als Endprodukt Chlorameisensäuretrichlor-methylester  $\text{ClCOOCCl}_3$  liefere, in der Regel Perchlormethylformiat genannt, eine heftig riechende, bei  $180^\circ$  siedende Flüssigkeit. W. Hentschel<sup>4)</sup> hat indessen nachgewiesen, daß bei erschöpfendem Chloriren von ameisen-saurem Methyl im Sonnenlichte drei verschiedene Verbindungen entstehen, nämlich Perchlormethylformiat  $\text{ClCOOCCl}_3$ , welches bei  $127^\circ$  siedet,  $D = 1.6525$  besitzt und die Schleimhäute stark angreift; dann ein Körper  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5\text{O}_4$ , ein bei  $108-109^\circ$  siedendes Del mit  $D =$

1) Bull. Soc. Chim. 45. 1883. p. 306.

2) Compt. rend. 99. 1884. p. 226.

3) Chemil. Ztg. 7. 1883. S. 74.

4) Journ. f. prakt. Chemie 36. 1887. S. 99. 209. 305.

1·4786, welches ebenfalls sehr heftig auf die Schleimhäute einwirkt; endlich ein geschlorter Kohlenensäureäther  $C_6 H_7 Cl_5 O_6$  mit Siebepunkte 179·5—180·5 und der Dichte 1·5191, welcher eine farblose, schwer bewegliche, minder unangenehm riechende Flüssigkeit bildet. — Das ameisen-saure Natrium  $HCOONa$  wird von F. Relissen<sup>1)</sup> als Reduktionsmittel in der Analyse auf trockenem Wege empfohlen. Es muß bei 130° getrocknet sein und zerlegt sich in der Hitze zunächst zu oxalsaurem Natrium und Wasserstoff, worauf das Oxalat weiter in Natriumcarbonat und Kohlenoxyd zerfällt:  $2 HCOONa = C_2 O_4 Na_2 + H_2$ ;  $C_2 O_4 Na_2 = Na_2 CO_3 + CO$ . Selbst in der Oxydationsflamme des Löthrohrs erfolgt diese Reduktion. Blei, Kupfer, Wismuth, Antimon, Silber, sogar Zinn werden glatt mittelst Natriumformiat reducirt, wenn man von letzterem einen starken Ueberschuß anwendet, zunächst in der Reduktionsflamme bis zum Schmelzen und dann in der Oxydationsflamme (jedoch nicht allzu stark) erhitzt. Ebenso reducirt ameisen-saures Natron unter gleichen Bedingungen die Sulfate zu Sulfiden, kann auch zum Nachweis des Arsens im Glühröhrchen verwendet werden (bei Arsen-säure unter Mitverwendung von etwas saurem Natriumsulfat). — Nach Grehant und Duingaud<sup>2)</sup> scheint in den Hagen gebrachtes ameisen-saures Salz in den Harn überzugehen, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden. Ebenso verhält sich in das Blut eingeführtes ameisen-saures Natrium.

### Essig und Essigsäure.

Essigfabrikation. — Unter allen Säuren ist die Essigsäure am längsten bekannt. Der Essig der Alten war ein roher Weinessig. Erst viel später lernte man aus Grünspan eine unreine Essigsäure darstellen, und seit Stahl's Zeiten (seit 1697) wußte man, daß gefrorener Essig stärker sei, als der nicht gefrorene Antheil, und lernte (seit 1702), durch Zersetzung essig-saurer Salze mit Schwefelsäure reinere Essigsäure gewinnen. Seit ziemlich früher Zeit war auch bekannt, daß Essigsäure in Form von Holzessig bei der trocknen Destillation des Holzes entsteht (wenigstens seit Mitte des 17. Jahrh.). Ueber den

1) Chemit. Jtg. 11. 1887. Rep. S. 266.

2) Compt. rend. 104. 1887. p. 457.



Vorgang, welcher die Bildung von Essig aus alkoholischen Flüssigkeiten bedingt, war man bis auf Lavoisier im Unklaren; dieser erkannte, daß hierbei Oxydation des Alkohols stattfindet. 1814 wurden Alkohol wie Essigsäure in ihrer Zusammensetzung erkannt, und 1828 gab Döbereiner die richtige Erklärung des Vorgangs der Essigbildung aus Alkohol, den wir heute durch die Formelgleichung  $C_2H_6O + O_2 = C_2H_4O_2 + H_2O$  ausdrücken. Nach der gewöhnlichen Anschauungsweise entsteht hierbei zuerst Aldehyd:  $C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O$ , worauf der Aldehyd zu Essigsäure oxydirt wird:  $C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$ . Nach Bigot<sup>1)</sup> erscheint diese Annahme als unwahrscheinlich, welche Ansicht auch schon E. Sommer ausgesprochen hatte. Wo sich Aldehyd im Essig nachweisen läßt, da gelangt er jedenfalls schon mit dem zur Essigfabrikation benutzten Rohspiritus in die Essigbilder. Selbst im Essigpilz war unter den verschiedensten Umständen und bei sorgfältigster Anwendung der Aldehydreaktionen unter mikroskopischer Beobachtung kein Aldehyd nachweisbar, so daß der Uebergang des Alkohols in Essigsäure auch im Körper des Pilzes nicht über die Zwischenstufe des Aldehyds erfolgt.

Während Weingeist beim Stehen in Luft, selbst bei Berührung mit Ozon nicht säuert, falls man nicht gleichzeitig Platinschwarz einträgt, werden gegohrene geistige Getränke in der Luft sauer; es liegt dies an dem Gehalt derselben an stickstoffhaltigen Körpern (Eiweiß). Dabei ist aber vorausgesetzt, daß der Alkoholgehalt der Flüssigkeit gewisse Grenzen nicht übersteigt; stark alkoholische Flüssigkeiten säuern auch dann nicht, wenn sie stickstoffhaltige Stoffe enthalten. — Was nun die Rolle der stickstoffhaltigen Substanzen anlangt, so wirken sie entweder selbst als Sauerstoffüberträger, oder sie bilden den geeigneten Nährboden für die überall in der Luft vorhandenen Sporen des Essigpilzes oder der Essigmutter, die sich alsdann entwickelt und die Rolle des Platinmohrs übernimmt, d. h. den Sauerstoff aus der Luft an den Alkohol überträgt. Beläßt man den Essigpilz im Essig, wenn kein Weingeist mehr vorhanden ist, so kann weitere Oxydation der Essigsäure zu Wasser und Kohlensäure eintreten:  $C_2H_4O_2 + 4O = 2CO_2 + 2H_2O$ . Deshalb muß man diese zu weit gehende Wirksam-

1) Chemil. Ztg. 12. 1888. S. 429.

keit des Essigpilzes verhindern, z. B. durch Herausnehmen desselben oder Ablassen des Essigs. Häufig sammeln sich im Essig, namentlich im schwachen, in großer Menge die Essigälchen an, ein zur Ordnung der Fadenwürmer oder Nematoden gehöriges Thierchen von 1—2 mm Länge. Bei massenhafter Anhäufung von Essigpilz kann der Essig bis auf 2% Gehalt herunter gehen und durch Pilz und Alchen völlig getrübt erscheinen. Zur Tödtung der Pilze und Thierchen empfiehlt Heinzelmann<sup>1)</sup> schweflige Säure, zur Klärung des Essigs Erwärmung auf 50° C. Hierbei werden die Essigälchen vernichtet, und diese sind es, welche durch ihre Bewegungen den Pilz am Absetzen verhindern und somit die Trübung des Essig bedingen. Durch A. Romegialli<sup>2)</sup> ist einiges über die Lebensbedingungen des Essigpilzes bekannt geworden. Seine Entwicklung wird begünstigt durch die Gegenwart von Bernsteinsäure (auch von Weinsäure, Glycerin und Apfelsäure), äpfelsaurem Ammon, Schwefel, Silicium, Natrium, Eisen, Harnstoff, Guanin, Glycocol u. s. w., dagegen verhindert hauptsächlich durch schweflige Säure, weit weniger durch Salicylsäure oder Amylalkohol. Die größte Schnelligkeit der Essigbildung fällt in das Stadium des geringsten Wachstums vom Essigpilz und umgekehrt.

Das Rohmaterial für Essigfabrikation, also die weingeistige Flüssigkeit, welche in Essig verwandelt werden soll (z. B. Wein, Fruchtwein, Bier, Malzaufguss u. s. w.) pflegt man Essiggut zu nennen. Man setzt zu demselben in der Regel Flüssigkeiten zu, welche Eiweißstoffe oder Essigpilz enthalten, und nennt in der Regel diesen Zusatz fälschlich „Ferment.“ Nach Braubusch<sup>3)</sup> werden hierzu Weißbier, Syrup, Honig u. s. w. verwendet, unter denen Weißbier wegen seines hohen Gehalts an stickstoffhaltigen Körpern, Salzen u. s. w. den Vorzug verdient. Uebrigens mischt man als „Ferment“ sehr häufig auch Essig, gegohrene Würze od. dgl. zu.

Man unterscheidet im allgemeinen zwei Methoden der Essigfabrikation aus Weingeist. Die gewöhnliche Essigfabrikation wird in den Essig- oder Mutterfässern ausgeführt, großen Bottichen, welche verdeckt sind, aber durch

1) Chemil. Ztg. 8. 1884. S. 605.

2) Ebendas. 10. 1896. Rep. S. 127.

3) Ebendas. 8. 1884. S. 495.

Öeffnungen der Luft genügenden Zutritt gestatten, und in der auf  $30^{\circ}$  erwärmten Essigstube stehen. Gewöhnlich giebt man in den Bottich erst eine genügende Menge Essig, dann den Wein, das Bier od. dgl. m. und setzt allensfalls Essigpilz zu. Die Oxydation beginnt; die specifisch schwerere Essigsäure sinkt stets zu Boden und wird von hier zeitweise abgelassen, während man frische weingeistige Flüssigkeit nachschüttet. Die Schnell-essigsfabrikation wird in mit Buchenholzholzspähnen gefüllten Fässern ausgeführt, durch welche man von oben her die weingeistige Flüssigkeit fließen läßt, während von unten nach oben sich ein Luftstrom bewegt. Die Spähne werden mit warmem starkem Essig angefeuchtet, worauf man den auf  $20$  bis  $25^{\circ}$  erwärmten 5—7 procentigen Weingeist aufgießt. Die Oxydation erzeugt in den oberen Schichten des Fasses Wärme, welche einen kräftigen Luftzug im Schnellessigbiller herbeiführt. Die regelmäßige Arbeit des Essigbiller ist durch Einhaltung der richtigen Temperatur bedingt ( $36 - 40^{\circ}$ ); in zweiter Linie ist regelmäßiger Zufluß des Essigguts und genaue Regelung des Luftzutritts wesentlich. Zu wenig Luft bewirkt Bildung von Aldehyd, der sich verflüchtigt, zu viel Luft Alkoholverluste. Nach E. Reugebauer<sup>1)</sup> functionirt ein Essigbiller dann am besten, wenn er gerade auf die der Umgebungstemperatur entsprechende, volle Leistungsfähigkeit in Anspruch genommen wird. Durch Ueberschreitung derselben wird der Ansäuerungs-essig allmählich aus den Spähnen ausgelaugt, dagegen durch zu geringe Inanspruchnahme eine weitergehende Oxydation der Essigsäure zu Kohlenensäure und Wasser herbeigeführt. Man findet die größte Leistungsfähigkeit des Apparates für die gegebene Temperatur durch fortschreitende Vermehrung der täglich aufzugießenden Spiritusmengen und häufige Prüfung des ablaufenden Essigs auf seine Stärke. Letztere soll von der des Ansäuerungsessigs nicht wesentlich abweichen.

Von Neuerungen in der Essigsfabrikation sind die folgenden der Erwähnung werth. Fast alle beziehen sich auf Schnellessigbiller, ein Beweis dafür, daß diese besonders oft und gern verwendet werden. Zunächst sei derjenigen Neuerungen gedacht, welche sich auf die Speisung der Essig-

1) Chemil. Ztg. 12. 1888. S. 1142.

bilder beziehen. R. J. Tirolf<sup>1)</sup> will dieselbe mit Hilfe eines unter dem Dedel des Fasses angebrachten Zerstäubers bewirken; die Zerstäubung geschieht mit Hilfe von gepresster Luft (D. R.-P. 20717). Dagegen verwendet J. Spielmann<sup>2)</sup> eine dem Segner'schen Wasserrad ähnliche Vorrichtung, wobei das Essiggut eine unten geschlossene und mit 2 seitlichen Ansaugröhren versehene Glasröhre in Umdrehung versetzt (Am. Pat. 287064.) Die Vorrichtung von A. Weder<sup>3)</sup> bezweckt zunächst das Essiggut zu filtriren, damit keine Verstopfung des oberen Siebbodens, der als Vertheiler dient, eintreten kann. Außerdem sind die Oeffnungen dieses Siebbodens mit verschiebbaren oben geschlossenen Röhrcn versehen, die eine kleine seitliche Oeffnung oberhalb des Siebes haben. Durch Höher- oder Tieferstellen der Röhren wird die über dem Siebboden sich ansammelnde Schicht von Essiggut höher oder niedriger (D. R.-P. 25670). Da es jedoch schwer möglich ist, die Röhrcn alle gleich hoch zu stellen und in Folge dessen leicht einige ganz außer Thätigkeit bleiben könnten, wird der Zulauf des Essigguts aus einem besonderen mit Heber versehenen Gefäße, in welches dasselbe continuirlich einläuft, bewirkt. Ist das Gefäß bis über die Biegung des Hebers gefüllt, so läuft plötzlich der ganze Inhalt des Gefäßes nach dem Essigbilder ab und das Niveau der weingeistigen Flüssigkeit kommt dann im Essigbilder jedenfalls höher als alle Röhrcn zu stehen, so daß sie sämmtlich zur Wirksamkeit gelangen. Einige Röhrcn werden mit Dochten versehen, welche continuirlich Essiggut ansaugen und auf die Spähne abtröpfeln lassen (D. R.-P. 33110). — Eine weitere Neuerung bezieht sich auf die Regelung des Luftzutritts und rührt von Philipp<sup>4)</sup> her. Derselbe glaubt, bei den bisherigen Schnelleffigbildern zu geringen Luftzutritt constatiren zu müssen. Deshalb bringt er unterhalb des Siebbodens an drei Stellen Paare von Glasröhren an; jedes Paar besteht aus senkrecht zu einander gestellten Röhren in der Weise der Röhren von Inhalationsapparaten, aber mit Richtung nach abwärts. Die senkrecht stehende Röhre ist mit dem Vorrathsfasse für Essig-

1) Dingl. polyt. Journ. 248. 1883. S. 368.

2) Chemik.-Ztg. 7. 1883. S. 1549.

3) Ebenbas. 8. 1884. S. 473. — 9. 1885. S. 1674.

4) Ebenbas. 9. S. 1428.

gut, die wagrechte mit einem Gebläse verbunden. Man spritzt nun mit Hülfe der gepressten Luft ein Gemisch aus Luft und weingeistiger Flüssigkeit in den Essigständer, wodurch überraschend schnelle Essigbildung bewirkt wird. Allerdings functionirt der Schnellessigbilder, wie es scheint, bei dieser Anordnung nicht continuirlich. — Endlich sind einige besondere Verfahren und Apparate zur Essigfabrikation aus neuerer Zeit zu erwähnen. Der Essigbilder von Herber<sup>1)</sup> besteht aus einem liegenden, halb mit Essiggut gefüllten Cylinder, in welchem fünf in einander gesteckte, etwa zur Hälfte in die Flüssigkeit reichende Cylinder langsam sich umbrehen. Jedenfalls sollen dieselben eine bessere Mischung zwischen Essiggut und Luft bewirken. — Weiter sei das Verfahren von R. Hengstenberg angeführt.<sup>2)</sup> Hierbei werden ein Anzahl von Fässern ganz mit eingefäuerten Buchenspänen gefüllt, worauf man unterhalb der Deckel am Fassumfange Zuglöcher einbohrt. Bei 80—90 cm Fasshöhe bringt man weiter 25—30 cm über dem unteren Boden einen Hahn an, der im Innern des Fasses mit einem Siebkorb endet. Die Fässer werden staffelförmig unter einander angeordnet (daher der Apparat auch Staffeleessigbilder heißt) und bis unter die Hähne mit Essiggut gefüllt. Das oberste Faß beschickt man außerdem bei verschlossenem Hahne bis unter die Zuglöcher mit Essigmischung. Nach einiger Zeit schließt man den Hahn des nächst tieferen Fasses und läßt aus dem Hahne des ersten Fasses soviel in das zweite Faß ablaufen, bis dieses gefüllt ist u. s. w. Die Fässer haben schließlich noch nahe dem unteren Boden angebrachte seitliche Ablaufrohre (D. R.-P. 20680). Später hat Hengstenberg das sog. Orleansverfahren eingeführt. Hier sind einfache Bottiche angeordnet; das erste Faß steht erhöht, die folgenden dagegen in einer Höhe. Sämmtliche Fässer werden etwa zur Hälfte mit Essigmischung gefüllt und zwar so, daß das erste Faß 2%, das dritte 4% Säure enthält u. s. w. Oberhalb der Füllung ist in jedem Fasse ein Luftloch angeordnet. Am Boden communiciren die Fässer unter sich durch (verschließbare) Röhren. Ist die Oxydation nach 3—4 Wochen in lebhaftem Gange, so läßt man aus dem höher stehenden Fasse Essiggut tropfenweise nachfließen. Die

1) Chemit. Ztg. 8. 1884. S. 269.

2) Dingl. polyt. Journ. 249. 1883. S. 505. — 258. 1885. S. 27.

am Boden der Fässer ruhende saure Flüssigkeit schiebt sich von Faß zu Faß, um aus dem letzten Fasse durch einen Schwanenhals vom Boden aus in das Vorrathsgesäß abzulaufen (D. R.-P. 31363). — Das Verfahren von J. Bollmer und Ch. Wörnle zur Herstellung von Essigsprit (stärkster Essig mit 10—15% Essigsäure; enthält stets noch einige Zehntelprocent Alkohol) ist ein Schnellessigverfahren eigenthümlicher Art. Es sind aus Buchenholz Kästen von rechteckigem Querschnitt hergestellt, die in der Mitte eine unten durchbrochene Scheidewand haben. In die linke Hälfte des Kastens fließt das Essiggut tropfenweise ein, gelangt durch die Durchbrechung der Wand am Boden in die rechte Hälfte und steigt hier auf, bis das Niveau in beiden Hälften so hoch steht, daß es über die in der rechten Hälfte angebrachte Ueberlaufsröhre reicht. Was hier abläuft gelangt in die linke Hälfte eines tiefer stehenden derartigen Kastens u. s. w. Bei quadratischem Querschnitte des Essigbilders würden z. B. 4 Reihen von je 4 Doppelp Kästen eine Etage des Apparats bilden, deren man beliebig viele über einander anordnen kann. Die Luft tritt von unten ein und circulirt durch die Ueberlaufsröhren bis nach oben.

Holzeffig. — Hier ist nur der Idee von R. Weiß<sup>1)</sup> zu gedenken, den Holzeffig nicht durch einfache trockene Destillation zu gewinnen, sondern das Holz in erhitzten Retorten mit heißen, sauerstofffreien Gasen, die Kohlenoxyd enthalten, zu behandeln. Als solche Gase werden Kohlenoxyd selbst, dann Generatorgas oder Wassergas empfohlen. Der Rückstand dieser Operation ist Kohle, während die Destillationsprodukte dieselben wie beim gewöhnlichen Verfahren sind, jedoch frei von Verbrennungsprodukten (D. R.-P. 43979).

Essigsäure. — Im Anschlusse an den vorigen Absatz soll die Gewinnung von Essigsäure aus Holzeffig vorangestellt werden. Ueber dieses Kapitel hat W. Rudnew<sup>2)</sup> interessante Mittheilungen zusammengestellt. Es handelt sich um Feststellung der Ausbeute an Essigsäure aus Holz und die Gewinnung der reinen Säure aus dem Holzeffig. Rohes Holzeffig ist eine wässrige Lösung von flüchtigen Fettsäuren (namentlich Essigsäure), Phenolen, Alkoholen, Ketonen, Harzen,

1) Chemik. Ztg. 12. 1888. S. 988.

2) Dingl. polyt. Journ. 264. 1887. S. 88. 128.

Farbstoffen u. s. w. Wird roher Holzeßig mit gelblichem Kalk neutralisirt, so scheidet sich ein großer Theil von Harz ab. Dieses Harz wurde also offenbar durch die freie Säure in Lösung erhalten. Filtrirt man und übersättigt mit Calciumhydroxyd, so scheidet sich Harz in Verbindung mit Kalk ab; das ist also eine zweite Harzsorte. Wird das Filtrat endlich mit Kohlensäure vom Kalküberschusse befreit und die Essigsäure abdestillirt, so bleibt ein dritter Betrag Harz im Rückstand, der offenbar in löslicher Kalkverbindung vorhanden gewesen ist. Es ist also nicht möglich einen harzfreien holzeßigsauren Kalk herzustellen. — Die gewöhnliche Methode ist nun die, den Holzeßig mit Kalkhydrat bis zur Sättigung oder Uebersättigung zu versetzen, abzufiltriren und das Filtrat einzudampfen. Der Rückstand ist dann holzeßigsaurer Kalk. Letzteren trocknet man bei  $40-180^{\circ}$ , wobei jedoch nicht die Zerlegung der Harze und Salze höherer Fettsäuren erzielt wird, sondern nur eine größere Menge Calciumacetat eine Zerlegung erfährt. Das erhaltene Produkt besteht daher gewöhnlich nur zu  $50-65\%$  aus essigsaurem Kalk  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ . Man zerlegt es durch Salz- oder Schwefelsäure und destillirt die Essigsäure ab. Die erhaltene Essigsäure ist sehr unrein; sie enthält namentlich Harze und eine Reihe anderer flüchtiger Beimischungen, daher sie einer Reinigung unterworfen werden muß. Dieselbe ist meist nur auf Entfärbung, theilweise auch auf Beseitigung von Harzen gerichtet. Die Entfärbungsmethoden sind eigentlich zwecklos, da die Färbung der rohen Essigsäure keineswegs von flüchtigen, mit übergegangenen Farbstoffen, sondern wahrscheinlich von Zerlegungsprodukten der Harze, Phenole u. dgl. m. herrührt. Entfernt man diese Substanzen nicht, so ist natürlich auch die Möglichkeit vorhanden, daß bereits entfärbte Essigsäure sich wieder färbt. Am richtigsten dürfte es sein, reines Calciumacetat zu bereiten, woraus man dann ohne weiteres reine Essigsäure erhalten würde. — Was nun zunächst die Ausbeute an Essigsäure anlangt, so sind die betreffenden Versuche von A. Jakowlew angestellt worden. Sie wurden mit bei  $120^{\circ}$  getrockneten Sägespähnen ausgeführt und bestätigten die schon bekannte Thatsache, daß man aus Holz von Laubhölzern viel mehr Essigsäure erhält, als aus Holz von Nadelhölzern. Die Cellulose giebt weniger Essigsäure als irgend eine

Holzart; die beste Ausbeute liefert Lindenholz. — Die Darstellung von reinem essigsaurem Kalk und reiner Essigsäure hat S. Wienzkowsky studirt. Die gewöhnlichen Methoden der Neutralisation oder Uebersättigung des Holzessigs mit Kalkmilch liefern sehr unreinen holzessigsauren Kalk (mit 68—69% Calciumacetat). Reiner fällt das Produkt bei Neutralisation mit Kreide aus, da hierbei Harze und Phenole ungelöst bleiben; aber das starke Aufschäumen der Flüssigkeit ist lästig und die Möglichkeit einer Bildung von saurem kohlen-saurem Kalk verhindert die vollständige Sättigung, was Essig-säureverlust zur Folge hat. Dagegen hat sich die folgende Methode bewährt. Man mischt pulverige Kreide mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit und macht dieselbe siedend; dann leitet man die Dämpfe des Holzessigs ein. Die in ihnen enthaltenen flüchtigen Säuren verwandeln sich in die betreffenden Kalksalze und Kohlen-säure entweicht; Phenole und andere flüchtige Stoffe werden, da die vorgelegte Kreidemilch siedet, mit den Wasserdämpfen weggehen. Die Harze endlich lösen sich in der wässrigen Flüssigkeit nicht auf. Man filtrirt ab und dampft das Filtrat stark ein: der essigsaure Kalk scheidet sich bei einer bestimmten Concentration krystallinisch ab. Dampft man dagegen zur Trodne und erwärmt den Rückstand noch weiter bei 100°, so enthält er schließlich 91.53% Calciumacetat. Salze höherer Fettsäuren waren darin nicht nachweisbar. Auch war die Ausbeute bei dieser Art der Arbeit fast gleich der theoretischen. Das Trodnen des essigsauren Kalks bei Temperaturen über 100° empfiehlt sich nicht, da hierbei stets durch Zersetzung Verluste an Essigsäure auftreten; die Verminderung der beigemischten schwerflüchtigen organischen Stoffe, welche durch das sog. Rösten herbeigeführt werden soll, ist zudem nur belanglos. — Der essigsaure Kalk darf nicht mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden, da hierbei die Arbeit unbequem ist und viel essigsaures Salz zerstört wird. Es ist also Verwendung von verdünnter Schwefelsäure nöthig; hierbei scheidet sich Gyps aus, von dem man durch Delantiren den flüssigen Antheil trennt; letzterer wird der Destillation unterworfen und erst das Destillat durch Rectifikation mit englischer Schwefelsäure concentrirt.

D. Sandmann<sup>1)</sup> will allerdings durch einmalige Destilla-

1) Dingl. polyt. Journ. 248. 1883. S. 368.



tion direct aus Holzeßig die reine Essigsäure, den Eisessig, gewinnen. Zu diesem Zwecke bedient er sich eines recht complicirten Apparates; der gemahlene essigsaure Kalk kommt mit der nöthigen Schwefelsäuremenge in einen mit Außen- und Innendampfheizung, wie Rührwerk versehenen Kessel; die Essigsäuredämpfe gehen sofort in einen zweiten Kessel über, der eine als Dephlegmator wirkende Haube von eigenthümlicher Einrichtung besitzt. In dieser Haube verdichtet sich die Essigsäure, während der Wasserdampf mit wenig Säure beladen aus ihr nach einer Kühlschlange entweicht. Die Essigsäure fließt auf den Boden des zweiten Kessels und wird hier stets von neuem verdampft, so daß sie nach und nach alles Wasser im Dephlegmator dampfförmig entweichen läßt. Der Eisessig wird nunmehr abdestillirt und in einem besonderen Kühler verdichtet (D. R.=P. 21155).

Von den sehr zahlreichen sonstigen Verfahren zur Gewinnung von reiner Essigsäure seien nur noch die folgenden genannt. C. Heinzerling<sup>1)</sup> will das essigsaure Calcium mit  $1\frac{1}{4}$  bis 2 Aequivalenten Chlormagnesium mischen und das Gemisch in der Retorte erhitzen. Es destillirt Essigsäure ab. Gegen das Ende der Reaction hin ist es vortheilhaft, Wasserdampf in das Gemisch zu leiten. Der chemische Proceß, welcher dieser Methode zu Grunde liegt, wäre der, daß aus Chlormagnesium Magnesia und Salzsäure entstünde, welche letztere den essigsauren Kalk zersetzt (D. R.=P. 48549). — J. Werber<sup>2)</sup> verbindet eine Retorte mit einer Rectifikationscolonne, in welcher nur die Essigsäure condensirt werden soll und immer wieder nach der Retorte zurückfließt, bis sie die gewünschte Grädigkeit erlangt hat. Alsdann läßt man das Destillat aus der Colonne in eine gesonderte Retortenabtheilung gelangen, von wo es ab- und nach einem Kühler getrieben wird (D. R.=P. 51713).

Die Destillation der Essigsäure ist überhaupt eine wichtige Arbeit, da sie am besten Gelegenheit bietet, für Reinigung und Concentration der Säure Sorge zu tragen. Die hierzu benutzten Apparate sind ziemlich verschieden; empfehlenswerth sind die Einrichtungen von L. R o h r m a n n<sup>3)</sup>, wobei mit zwei combinirten Thonkühlschlangen unter Verwendung einer

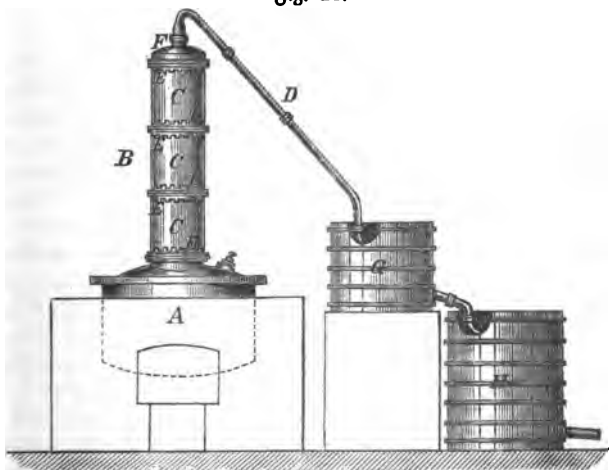
1) Chemil. Ztg. 13. 1889. S. 1222.

2) Ebenda 14. 1890. S. 840.

3) Chemil. Ztg. 8. 1884. S. 1157. — 9. 1885. S. 230.

thönernen Rectifikationscolonne gearbeitet wird. Die Retorte besteht aus Kupfer und ist innen verzinnt; der Helm und die Kühlschlangen sind aber aus außerordentlich säurewiderstandsfähigem Thon gefertigt, während man dieselben früher je nach dem Zwecke der zu erzeugenden Essigsäure aus Zinn oder Silber herstellen mußte. Thönerner Helm und thönerne Kühlschlangen sind natürlich beträchtlich billiger und bieten außerdem Sicherheit vor Verunreinigung der Säure mit Metallsalzen. Die Kühlschlangen, deren zwei vorhanden sind, dürfen nicht plötzlichem Temperaturwechsel ausgesetzt werden, da sie hierbei springen

Fig. 21.



würden. Die Kühlschlangen besitzen außerdem gewellten Rohrdurchschnitt, wodurch eine größere Kühlwirkung erzeugt wird; meist ist eine einzige derartige Schlange schon genügend. In Figur 21 ist ein vollständiger derartiger Destillationsapparat dargestellt. Es bedeutet A die Blase, auf welcher der Helm B sitzt. Letzterer ist aus Thon gearbeitet und besitzt die Einrichtung einer Rectifikationscolonne. Die Colonne besteht aus einer beliebig zu vermehrenden Anzahl von cylindrischen Aufsätzen C, deren oberster das Gasableitungsrohr D trägt. In jedem Aufsatz sind siebartige durchlöchernte Thonplatten E eingelegt, auf

welche Reinigungsmittel für die entweichenden Dämpfe aufgeschüttet werden. Gleichzeitig wirkt die so beschickte Kolonne rektificirend. Die einzelnen Cylinder sind 40—80 cm hoch und 30 cm weit; sie besitzen abgeschliffene Ränder, um leicht verbunden und gedichtet werden zu können. Der Abschluß F mit dem Rohre D können auf jeden Cylinder aufgesetzt werden. G und H endlich sind die Kühlschlangen, welche in Kühlbottichen liegen. Das Kühlwasser läuft durch ein Rohr gleichmäßig nach dem Boden der Bottiche und oben wieder ab. Man kann mit Hilfe des Apparats bei einmaliger Destillation reine Essigsäure erhalten.

### Die Zuckerarten.

Ein Ueberblick über die verschiedenen Zuckerarten ist deshalb nicht unwichtig, weil sich seit 3—4 Jahren die Ansichten über dieselben wesentlich geändert und geklärt haben. Auch ist zum ersten Male ein Erfolg in Bezug auf die Synthese von Zuckerarten zu verzeichnen. Die nachstehenden Mittheilungen über das in Frage stehende Thema sind einer Arbeit von W. Wislicenus entnommen.<sup>1)</sup> Die Zuckerarten gehören zu den Kohlehydraten. Wahre Zuckerarten sind nur diejenigen Kohlehydrate, welche die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$  besitzen, Fehling'sche Lösung reduciren und mit Phenylhydrazin Osazone liefern. Sie gehören zu den Aldehyd- und Acetonalkoholen, welche die Alkohol- und Carboxylgruppe benachbart enthalten:  $= C(OH) - (CO) -$ . Weiter giebt es Verbindungen mit anderer Zusammensetzung, aber gleichen Reaktionen, denen nur vielleicht die Gährungsfähigkeit abgeht. Auch sind eine Anzahl Verbindungen mit der Formel  $C_6H_{12}O_6$ , aber abweichenden Reaktionen bekannt, welche auch süßen Geschmack besitzen. Eine letzte Gruppe von Zuckerarten umfaßt die Saccharosen, welche Anhydride der wahren Zuckerarten sind, die Zusammensetzung  $C_{12}H_{22}O_{11}$  besitzen und die Reaktionen der wahren Zuckerarten theilweise ebenfalls geben. An diese Gruppe schließen sich noch einige vereinzelt Zuckerarten an. Wir können also folgende ungefähre Uebersicht über die Zuckerarten aufstellen:

1) Chem. Centralbl. 60. 2. 1889. S. 545. 724. 777. 835.

1. Wahre Zuckerarten, Glykosen, Monosaccharide:  $C_6H_{12}O_6$ . Hierher gehören der Traubenzucker (Dextrose), der Fruchtzucker (Äbulose), ferner Galaktose, Sorbose, Mannose, Aktose. Der gleich zusammengesetzte Inosit, identisch mit Dambiose, ist keine Zuckerart, sondern Hexaoryhexahydrobenzol. Phlozose und Crocose sind mit Traubenzucker identisch.

2. Zuckerarten, welche den Glykosen in ihren Reaktionen gleichen, aber abweichende Zusammensetzung besitzen: Isodulcit oder Rhamnose  $C_6H_{12}O_6, H_2O$ ; Arabinose  $C_5H_{10}O_5$ ; Holzzucker oder Xylose  $C_5H_{10}O_5$ ; Erythrose  $C_4H_8O_4$ ; Glyceroose  $C_3H_6O_3$ . Die sog. Formose ist nur ein Gemisch unbekannter Zuckerarten.

3. Rohrzuckergruppe, Saccharosen, Disaccharide:  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Hierher gehören unter Anderen Rohrzucker, Milchezucker, Maltoze u. s. w.

4. Vereinzelte Zuckerarten, z. B. Raffinose  $C_{18}H_{32}O_{16}$ .

Was die Constitution des Zuckers anlangt, so faßt man die Glykosen, deren Repräsentant der Traubenzucker ist, als Aldehyd- oder Ketonalkohole auf. Die gewöhnliche Formulirung ist für

Dextrose, Galaktose, Mannose, Aktose



also Aldehydkohol.

Äbulose, Sorbose



also Ketonalkohol.

Auf Grund der Verschiedenheiten, welche Zuckerarten von gleicher Strukturformel zeigen, nimmt man das Vorhandensein von 4 oder 3 „asymmetrischen Kohlenstoffatomen“ an; hierdurch

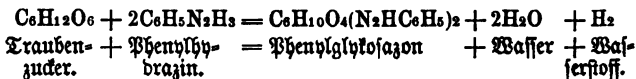
wird die Existenz einer großen Anzahl von „geometrisch isomeren“ Zuckerarten der Formel  $C_6H_{12}O_6$  möglich. Von den Saccharosen, deren Repräsentant der Rohrzucker ist, weiß man, daß sie Anhydride der Glykosen sind; durch Wasseraufnahme liefern sie Traubenzucker, z. B.  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$ . — Die Molekulargröße der Zuckerarten entspricht den schon bisher auf Grund der chemischen Untersuchung gebrauchten Formeln, wie durch Molekulargewichtsbestimmungen der aufgelösten Zuckerarten constatirt worden ist.

Eine Reihe wichtiger chemischer Reaktionen der Zuckerarten bieten die Möglichkeit, sie zu erkennen und in ihrem Character festzustellen. Alle echten Zuckerarten mit 6 oder 12 Atomen C liefern beim langen Erhitzen mit Salzsäure neben andren Produkten Säbulsäure; man filtrirt das Reaktionsprodukt, schüttelt das Filtrat mit Aether aus, stellt das Säbulsäure Zink her und fällt hieraus das Säbulsäure Silber, welches sich zur Analyse eignet. — Wichtig ist ferner das Verhalten der Zuckerarten gegen Phenylhydrazin  $C_6H_5N_2H_3$ . Werden nämlich gleiche Moleküle Zucker und Phenylhydrazin, beide in sehr concentrirter wässriger Lösung, in der Kälte zusammengebracht, so scheiden sich meist nach einiger Zeit Phenylhydrazone aus; z. B.



Traubenzucker + Phenylhy- = Wasser + Traubenzuckerphenylhydra-  
drazin. zon.

Die Reaktion beweist die Aldehyd- oder Ketonnatur der Zuckerarten. Die Hydrazone sind farblose, krystallinische Körper, welche sich in Wasser und heißem Alkohol sehr leicht lösen, dagegen in Aether fast unlöslich sind. Durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure kann man aus ihnen leicht den Zucker wieder abscheiden. — Werden die Glykosen mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin erwärmt, so entstehen Osazone; z. B.



Die gleiche Reaktion geben auch Milchzucker und Maltose, sowie alle Aldehyd- und Ketonalkohole, und ferner liefern Der-

trose und Lävulose dasselbe Glykofazon, was sich daraus erklärt, daß sie sich in ihrer Structur nur durch die Stellung des Carbonsyls (CO)<sup>II</sup> unterscheiden. Die Osazone sind intensiv gelb gefärbte, leicht krystallisirende Körper, die sich in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether fast gar nicht auflösen. Sie sind (mit einziger Ausnahme des Aktrosazons — aus inaktivem Zucker! —) linksdrehend. Durch rauchende Salzsäure werden sie bei mäßiger Erwärmung unter Abspaltung von salzsaurem Phenylhydrazin in Ketonaldehyd zerlegt, die man Osone nennt; z. B. Glykofon aus Phenylglykofazon:  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{COCHO}$ . Die Osone sind den Zuckerarten sehr ähnlich, jedoch für gewöhnlich farblose Syrupe, die erst in der Kälte erstarren, und nicht gährungsfähig. Bei Reduktion durch Zinkstaub und Essigsäure liefern sie wiederum Zucker; ob die ursprüngliche Zuckerart, bleibt zweifelhaft. Uebrigens sind Osone nur aus Osazonen sauerstoffreicher Zuckerarten, ferner der Rhamnose und Arabinose zu gewinnen. — Mit aromatischen Orthodiaminen (z. B. Phenylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ ) verbinden sich die Zuckerarten zu farblosen krystallisirenden Substanzen. Ebenso kann man Anilide und Toluide der Zuckerarten darstellen, d. h. Verbindungen, welche Anilin- und Toluidinreste enthalten, z. B. Dextroseanilid  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ . — Wichtig ist das Gährungsvermögen der Zuckerarten. Traubenzucker, Lävulose, Aktrose und Mannose vergähren mit Bierhefe sehr leicht; bei Zusatz einer Nährlösung verhält sich Galaktose ebenso, während Sorbose weniger vollständig vergährt. Arabinose und Milchkucker endlich gehen mit reiner gezüchteter Hefe überhaupt nicht in Gährung ein. — Aldehyde und Ketone lassen eine Anlagerung von Cyanwasserstoff zu; diese Eigenschaft zeigen auch die Zuckerarten, wobei sie sich in Nitrile oder Amide von Oxy Säuren mit einem Atom Kohlenstoff mehr umwandeln, als der Zucker besaß. Durch Verseifung der Nitrile erhält man dann die Oxy Säuren, und diese liefern bei der Reduktion (mit HI und P) einfache, ihrer Constitution nach bekannte Fettsäuren. Hierdurch ist man in den Stand gesetzt, die Structur in der Kohlenstoffkette der betreffenden Zuckerart zu erkennen und zu entscheiden, ob Aldehyd- oder Ketonalkohol vorlag. Hierbei giebt z. B. Traubenzucker normale Heptylsäure und Lävulose Methylnormalbutyleffigsäure:

normale Heptylsäure	Traubenzucker	Methylnormal- butylessigsäure	Lävulose
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH
CH <sub>2</sub>	CHOH	CH <sub>2</sub>	CHOH
CH <sub>2</sub>	CHOH	CH <sub>2</sub>	CHOH
CH <sub>2</sub>	CHOH	CH <sub>2</sub>	CHOH
CH <sub>2</sub>	CHOH	C — H	C = O
		— CH <sub>3</sub>	
CH <sub>2</sub>	C = O	C = O	CH <sub>2</sub> OH
	— H	— OH	
C = O			
— OH			

Endlich sei daran erinnert, daß man durch Oxydation mehrwerthiger Alkohole zu Zuckerarten gelangt ist; so vom Mannit aus zur Lävulose und Mannose, von Glycerin, Erythrit und Dulcit aus zu verschiedenen Zuckerarten namentlich der Ketonalkoholclasse.

Wir gehen nun zu der Besprechung der einzelnen Zuckerarten über, indem wir nur das besonders hervorheben, was über die betreffenden Zuckerarten neues bekannt geworden ist.

**Traubenzucker oder Dextrose**  $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH(CHOH)_4COH$ . Diese Zuckerart kommt, wie schon lange bekannt, im Traubensaft, im Honig, in den Kirschen und andren süßen Früchten, in geringen Mengen auch in verschiedenen thierischen Säften vor und ist ein Spaltungsprodukt der sog. Glykoxide. Neuerdings wurde er in einigen Pflanzenschleimen, in der Kalnuszurzel u. s. w. constatirt. Er kann auch künstlich erhalten werden, nämlich durch Kochen von Stärkemehl mit Salz- oder Schwefelsäure. Gegenwärtig wird die Behandlung von Stärke mit schwefliger Säure oder das Kochen derselben mit Salpetersäure empfohlen, worauf man den Traubenzucker aus alkalischer Lösung auskrystallisiren läßt. Lösungen des Traubenzuckers sind rechtsdrehend; auf die Stärke des Drehungsvermögens sind aber eine ganze Reihe mitgelöster inaktiver Stoffe von beträchtlichem Einflusse im positiven wie negativen

Sinne. Traubenzucker läßt sich leicht nachweisen, indem man ihn mit Salpetersäure oxydirt. Hierbei entsteht Zuckersäure, welche als saures Kaliumsalz abgeschieden und als Silbersalz zur Bestimmung gebracht wird. Zuckersäure besitzt die Formel  $C_6H_{10}O_8 = C_4H_8O_4(COOH)_2$ . Zur quantitativen Bestimmung läßt sich auch die Vergärung des Traubenzuckers verwenden, da hierbei 46.54%  $CO_2$  entbunden werden, welche sich nach bekannten Methoden leicht quantitativ bestimmen lassen.

Fruchtzucker oder Lävulose  $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH(CHOH)_3COCH_2OH$ . Der Fruchtzucker findet sich fast stets gemeinschaftlich mit Traubenzucker und in gleicher Menge, wie dieser. Das so entstehende Gemisch heißt Invertzucker. Die reine krystallisirbare Lävulose kann man aus Inulin erhalten, einem Kohlehydrat  $C_6H_{10}O_5$ , welches sich in der Mantwurzel (*Inula Helenium*), in den Wurzeln und Knollen von Kompositen u. s. w. findet. Die gewöhnliche Darstellungsweise des Fruchtzuckers geht jedoch vom Invertzucker aus. Die Lävulose ist in Alkohol löslich und krystallisirt im rhombischen System. Verschiedene Präparate von Fruchtzucker zeigen stets Linksdrehungsvermögen, aber in sehr verschiedenem Grade, so daß sogar die Annahme zweier verschiedener Lävulosen gemacht worden ist. Die Dichte dieser Zuckerart ist  $D = 1.6691$  bei  $7.5^\circ$ ; sie besitzt geringeres Reduktionsvermögen gegen alkalische Kupferlösung, als Traubenzucker. Wird Lävulose mit Resorcin und Salzsäure erwärmt; so färbt sich die Flüssigkeit eosinroth; ebenso verhalten sich solche Kohlenhydrate, welche bei der Spaltung Lävulose geben. Bei Oxydation von Fruchtzucker mit Quecksilberoxyd und Barytwasser oder mit Brom entsteht normale rechtsdrehende Trioxhbuttersäure.

Invertzucker. — Wie schon oben erwähnt, nimmt man gewöhnlich an, dieser bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren entstehende Zucker sei ein Gemenge aus gleichen Theilen Trauben- und Fruchtzucker. Dem schien das Drehungsvermögen des Invertzuckers zu widersprechen. Es wurde aber nachgewiesen, daß die bei der Inversion zur Anwendung kommenden Mineralsäuren (man erhitzt Rohrzucker mit verd.  $HCl$  oder  $H_2SO_4$ ) das Drehungsvermögen der Lävulose erhöhen, woraus sich der Widerspruch im Drehungsvermögen erklärt. Durch Erhitzen des Rohrzuckers mit 5 procentiger Essigsäure



erhält man dagegen Invertzucker von demselben Drehungsvermögen, welches ein Gemisch gleicher Theile Trauben- und Fruchtzucker besitzt.

**Galaktose**  $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH(CHOH)_4COH$ . Die älteste Darstellung der Galaktose ist die, Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen. Man kann sie aber auch aus Raffinose, isländisch Moos, Agar-Agar, verschiedenen Gummiarten u. s. w. gewinnen. Der Schmelzpunkt der Galaktose wurde bisher zu  $142-144^\circ$ , neuerdings wieder zu  $166-168^\circ$  angegeben. Eine 10 procentige Lösung zeigt das spezifische Drehungsvermögen  $\alpha_D = +81.5^\circ$ . Die Galaktose ist gährungsfähig. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht bis zu 77% Schleimsäure  $C_6H_{10}O_8$  (zweibasisch; mit Zuckersäure isomer).

**Dulcitolose**  $C_6H_{12}O_6$ . Aus dem sechswertigen Alkohol Dulcit  $C_6H_{14}O_6 = CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$  erhält man durch Behandlung mit Brom und Soda eine Zuckerart, welche alkalische Kupferlösungen reducirt, und Dulcitolose zu nennen wäre, aber noch nicht rein dargestellt worden ist. Dagegen ist das Dulcitosazon  $C_{18}H_{22}N_4O_4$  im reinen Zustande bekannt, welches man für Galaktosazon halten könnte, falls nicht der Schmelzpunkt der letzteren Verbindung niedriger wäre.

**Mannose oder Seminose**  $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH(CHOH)_4COH$ . Die Mannose findet sich unter den Oxydationsprodukten des Mannits mit Salpetersäure; sie kommt ferner in den Spaltungsprodukten des Salepschleims und im Holze vor; sie entsteht in großer Menge bei der hydrolytischen Spaltung der Cellulose, welche sich als Reservestoff im Samen (semen, wovon Seminose) mit stark verdickten Bänden ablagert. Die Mannose ist der echte Aldehyd des Mannits und unterscheidet sich in ihrer Structur vom Traubenzucker nur durch die Asymmetrie der der Aldehydgruppe zunächststehenden Gruppe  $(CHOH)^{II}$ . Wird diese Asymmetrie aufgehoben, so verschwindet die Verschiedenheit der Abkömmlinge von Dextrose und Mannose, wie denn z. B. beide dasselbe Osazon geben. Die Mannose bildet eine harte, farblose, hygroskopische Masse, welche Fehling'sche Lösung reducirt und gährungsfähig ist. Ihre Lösungen sind schwächer rechtsdrehend als die von Traubenzucker ( $\alpha_D = +13^\circ$ ). Erhitzt man Mannose mit Wasser auf  $140^\circ$ , so entsteht Furfurol  $C_4H_3OCOH$ , während beim Kochen mit Salzsäure neben Humin-

substanzen Säbulingssäure sich bildet. Bei Reduction der Mannose mit Natriumamalgam entsteht sehr leicht Mannit  $C_6H_8(OH)_6$ .

Sorbose, Sorbin oder Sorbinose  $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH(CHOH)_3COCH_2OH$ . Die Sorbose ist ein (vermuthlich durch Gährung erzeugtes) Reductionsprodukt aus Sorbit und im alten Vogelbeersafte enthalten. Sie krystallisirt im rhombischen System und wird durch Salpetersäure zu Trioxoglutarssäure  $(CHOH)_3(COOH)_2$  oxydirt. Die Sorbose wird durch Bierhefe nur unvollständig vergohren.

Altrose  $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH(CHOH)_3COCH_2OH$ . Diese Zuckerart ist optisch inaktiv und wurde in verschiedener Weise auf synthetischem Wege erhalten. So entsteht aus Atroleinbromid  $C_2H_5Br_2COH$  durch Einwirkung von Barytwasser in der Kälte Glycerinaldehyd  $C_2H_3(OH)_2COH$ , welcher sich unter dem Einflusse des Baryts zu Altrose polymerisirt:  $2C_2H_4Br_2O + 2Ba(OH)_2 = 2BaBr_2 + C_6H_{12}O_6$ . Die Altrose fällt man durch Erwärmen ihrer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin als Osazon aus. Glycerinaldehyd findet sich auch unter den Oxydationsprodukten des Glycerins. Läßt man den Glycerinaldehyd mit Natronlauge stehen, so geht er in Altrose über, was die bequemste Darstellungsweise dieser Verbindung ist. Endlich finden sich geringe Mengen Altrose in der sog. Formose, d. h. in dem Polymerisationsprodukte, welches bei Einwirkung von Kalt auf Methylaldehyd  $HCOH$  entsteht. Die Altrose ist ein farbloser, süßschmeckender Syrup, welcher Fehling'sche Lösung reducirt und mit Bierhefe leicht und vollständig vergährt. Bei Einwirkung von Natriumamalgam bildet sich ein sechswerthiger Alkohol Atrit (Schmelzpunkt  $164-165^\circ$ ), der dem Mannit sehr ähnlich ist. Uebrigens entsteht neben der eben beschriebenen Altrose noch eine zweite nicht näher untersuchte Altrose, welche man  $\beta$ -Altrose nennt, während erstere den Namen  $\alpha$ -Altrose führt.

Rhamnose oder Isodulcit  $C_6H_{14}O_6 = C_6H_{12}O_5, H_2O$ . Die Rhamnose kommt in der Natur stets in Form von Glykosiden vor. So erhält man sie aus Quercitrin (in der Rinde von *Quercus tinctoria*) oder aus Xanthorhamnin (in den Gelbbeeren, von *Rhamnus tinctoria*). Auch der aus Hesperidin und Marinigin durch Hydrolyse entstandene Zucker enthält neben Dextrose den Isodulcit. Letzteren hielt man ursprünglich für ein Isomeres

vom Mannit und Dulcit, während man jetzt weiß, daß Isodulcit eine Methylarabinoose ist:  $\text{CH}_3(\text{CHOH})_4\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$ . Rhamnose bildet große monokline Krystalle, welche bei  $91^\circ$  schmelzen und bei  $100^\circ$  unter Verlust von ein Molekül Wasser in eine amorphe Masse übergehen. Der Zucker reducirt Kupferlösungen, wie Traubenzucker; er besitzt  $\alpha_D = +9.3^\circ$ , aber nur in wässriger Lösung, während er in alkoholischer linksdrehend ist. Mit  $\alpha$ -Naphthol und conc. Schwefelsäure liefert er eine dunkelviolette Färbung. Bei Reduction mit Natriumamalgam entsteht ein fünfwerthiger, syrupartiger Alkohol ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung. Die Oxydation mit Chromsäure ergab unter andren Produkten auch Essigsäure, die mit Salpetersäure dagegen Trihydroxyglutarisäure.

Arabinoose  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{COH}$ . Diese Zuckerart entsteht beim Kochen gewisser Sorten von Gummi arabicum, dann von Kirschgummi mit verdünnter Schwefelsäure und wurde früher  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  formulirt. Sie bildet bei  $160^\circ$  schmelzende prismatische Krystalle, welche in fast allen Punkten die Eigenschaften der Glykosen zeigen. Doch giebt Arabinoose beim Kochen mit Säuren keine Ävulinsäure, wohl aber viel Furfurol, und ferner gährt Arabinoose mit Hefe nicht oder nur sehr schwer. Unter bestimmten Bedingungen wird Arabinoose durch Salpetersäure ( $D = 1.2$ ;  $35^\circ$ ) in Arabonsäure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6$  verwandelt; beim Eindampfen mit Salpetersäure geht die Arabinoose in Trihydroxyglutarisäure über. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht der fünfwerthige Alkohol Arabit  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_6$ , welcher als normales Pentaerypentan  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$  aufzufassen ist.

Xylose oder Holzzucker  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Kocht man Holz von Laubbäumen mit 5—10 procentiger Natronlauge und fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das Holzgummi ab. Wird dieses mit Säuren erwärmt, so entsteht der Holzzucker. Letzterer ist der Arabinoose ähnlich, dreht aber schwächer nach rechts als diese ( $\alpha_D = +20.2^\circ$ ). Bei der Oxydation entsteht keine Ävulinsäure, aber viel Furfurol. Phloroglucin und Salzsäure liefern mit Xylose eine kirschrothe Färbung.

Erythrose  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_2\text{OHCHOHCOCH}_2\text{OH}$  oder  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{COH}$ . Dieser im reinen Zustande noch un-

bekannte Zucker bildet sich bei der Oxydation von Erythrit  $C_4H_6(OH)_4$  mit Salpetersäure. Die Erythrose reducirt Fehling'sche Lösung.

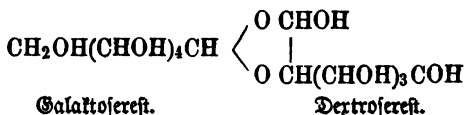
Glycerose  $C_3H_6O_3$ . Diese Verbindung entsteht bei der Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure oder mit Brom und Soda oder bei der Einwirkung von Brom auf Bleiglycerat:  $C_3H_6O_3Pb + 2Br = PbBr_2 + C_3H_6O_3$ . Sie muß wohl als Gemisch aus vorwiegend Dioryacetone  $CH_2OHCOCH_2OH$  mit wenig Glycerinaldehyd aufgefaßt werden. Die Glycerose bildet einen farblosen Syrup, der alkalische Kupferlösungen reducirt und frisch bereitet mit Bierhefe vergähet.

Formose  $C_6H_{12}O_6$ . Wird Methylaldehyd in der Kälte mit Kaltwasser behandelt, so entsteht ein farbloser, süß schmeckender Syrup, eben die Formose. Die Formose liefert mit Phenylhydrazin mindestens drei verschiedene Osazone, so daß sie ein Gemisch dreier Zuckerarten sein dürfte. Darunter ist Altrose und reine Formose, welche letztere aber noch nicht untersucht ist. — Die Formose ist sehr empfindlich gegen Säuren, Alkalien und Wärme; sie reducirt alkalische Kupferlösungen stark, ist aber nicht gährungsfähig.

Rohrzucker oder Saccharose  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Die zahlreichen Arbeiten über Rohrzucker können an dieser Stelle nicht berührt werden. Dagegen muß gesagt werden, daß in rein chemischer Hinsicht unsere Kenntnisse von der Saccharose nicht besonders vermehrt worden sind. Wir wissen von ihrer Constitution noch nichts; nur daß sie als ein Anhydrid zwischen Dextrose und Läbuloze zu betrachten ist, steht fest. Da man eine Octacetylsaccharose darstellen konnte, müssen im Rohrzucker acht Hydroxyle angenommen werden.

Milchzucker oder Laktose  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ . Die Formel des Milchzuckers wurde durch mehrfache Molekulargewichtsbestimmung bestätigt. Das Drehungsvermögen des wasserhaltigen Milchzuckers wurde zu  $\alpha_D = +55.3$  oder  $+54.6$  und das des wasserfreien zu  $\alpha_D = +52.5$  oder  $+51.9^\circ$  gefunden. Auch die Erforschung der Constitution hat einige Fortschritte gemacht. Phenylhydrazin liefert mit Milchzucker in der Kälte das Laktosephenylhydrazin  $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$ ; ebenso ist das Laktosazon  $C_{24}H_{32}N_4O_9$  bekannt. Der Milchzucker enthält also eine Aldehydgruppe. Das Phenyllaktosazon geht

durch Salzsäure in Laktoson  $C_{11}H_{20}O_{11}$  über, welches den übrigen Isomen sehr ähnlich ist, beim Erwärmen mit Säuren aber in Glykosen zerfällt. Mithin ist im Milchsüder, den man schon bisher als Anhydrid zwischen Dextrose und Galaktose ansah, die Aldehydgruppe der Dextrose unverändert, die der Galaktose anhydridisirt, und die Structurformel des Milchsüders wäre, wie folgt, wiederzugeben:



Drydationsversuche bestätigten diese Auffassung.

Maltose  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ . Diese Süderart entsteht bei der Einwirkung von Diastase oder von verd. Schwefelsäure auf Stärke als erstes Produkt der Einwirkung. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die bei  $100^\circ$  wasserfrei werden. Die Dichte der krystallisirten Maltose beträgt 1.61 und das specifische Drehungsvermögen  $+126^\circ$ . Die Maltose ist als Anhydrid von 2 Mol. Dextrose aufzufassen.

Raffinose  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ . Die Raffinose findet sich in den Melassen der Rübensüderfabrikation und ist ein Anhydrid der drei einfachen Süderarten Dextrose, Lävulose und Galaktose. Die Raffinose scheint ein normaler Bestandtheil der Rüben (wenigstens der erfrorenen und angesauten) zu sein; sie giebt mit Basen (Kalk, Strontian, Baryt, Natron, Bleioryd) Verbindungen, wie der Rohrsüder. Bei gemäßigter Inversion liefert Raffinose neben Lävulose eine den Disachariden zugehörige Süderart, die Melibiose, welche ein rechtsdrehendes Anhydrid von Dextrose und Galaktose ist.

Die hiermit beendete Uebersicht der Süderarten würde aber ihren Zweck verfehlen, wenn wir des Mannes nicht gedenken, dem wir die meisten dieser neuen Erfahrungen und Entdeckungen verdanken. Es ist dies E. Fischer<sup>1)</sup>. Er hat die Aktose gefunden und nachgewiesen, daß sie eine inaktive Modification der Lävulose ist; er hat die Synthese der Lävulose und der Dextrose ausgeführt, sowie gezeigt, daß Mannose

1) Chem. News 62. 1890. p. 8.

und Dextrose dieselbe Constitution haben und in einander verwandelt werden können. Wie schwer Constitutionsbestimmungen bei Zuckerarten sind, geht daraus hervor, daß nach v a n t' Hoff Dextrose 4 asymmetrische Kohlenstoffatome enthält und in Folge dessen in 16 stereometrischen Formen existiren kann. Dennoch ist es Fischer gelungen, die Constitution der meisten Zuckerarten festzustellen, wie ihm auch ihre Synthese gelang. Mit Fischer's Arbeiten begann eine neue Epoche in der Erforschung der Kohlenhydrate. Selbstverständlich haben mehrere Mitarbeiter auf gleichem Gebiete ihre Thätigkeit entfaltet, was hier noch ausdrücklich anerkannt werden soll; genannt seien Kiliani, Hirschberger, Tollens, Gans, Scheibler u. s. w.

Hier muß noch der Inhalt der neuesten Abhandlungen von E. Fischer nachgetragen werden, da derselbe von W i s l i c e n u s noch nicht benutzt werden konnte. Diese neuesten Arbeiten berichten über die gelungene Synthese von Mannose, Labulose und Traubenzucker.<sup>1)</sup> Bei der außerordentlichen wissenschaftlichen Bedeutung dieser Entdeckung unseres Landesmannes ist eine etwas ausführlichere Besprechung dieser Synthesen angezeigt. — Im Allgemeinen ist die Reduction des Carboxyls der (Säuregruppe  $(\text{COOH})$ )<sup>1)</sup> zur Aldehydgruppe  $(\text{CHO})$ <sup>1)</sup> durch nasirenden Wasserstoff bis jetzt nicht gelungen. Da machte Fischer die überraschende Beobachtung, daß die Säuren der Zuckergruppe mit Leichtigkeit durch Natriumamalgam in die entsprechenden Aldehyde zurück verwandelt wurden. So wurde Glykon- oder Dextronensäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 = \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ , welche bei Einwirkung von Brom auf kalte Traubenzuckerlösungen entsteht, mit Natriumamalgam in eine aldehydartig wirkende Substanz umgewandelt, die wahrscheinlich Traubenzucker war; ebenso ergab Mannonsäure (durch Br aus Mannose erhalten) durch Reduction mit Natriumamalgam unter Neutralhaltung der Lösung wiederum Mannose. Gleiches Verhalten zeigten die Carbonsäuren der Arabinose, Mannose und Rhamnose, sowie die mehrbasischen Säuren der Gruppe. Durch diese Reaktionen war ein weites Feld für Synthesen von Zuckerarten gewonnen: man lagert nach der Methode von Kiliani Blau-

2) Berliner Berichte 21. 1888. S. 1805. — 22. 1889. S. 365 2204. — 23. 1890. S. 370. 376. 799.

säure an die Glykosen und erhält so die um einen Kohlenstoff reicheren Carbonsäuren; diese behandelt man nach der Fischer'schen Reaktion mit Natriumamalgam und erhält so eine entsprechende Zuckerart. — Schon früher hatte Fischer nachgewiesen, daß das Lacton der Arabinoscarbonsäure und dasjenige der Mannonsäure optisch entgegengesetzte Isomere sind. Lactone sind „innere Anhydride“ aus einem Molekül Säure (Oxysäure). Gleiche Mengen beider Lactone gemischt geben ein inaktives Lacton. Alle drei Lactone endlich lieferten bei der Reduktion mit Natriumamalgam Zuckerarten von gleicher optischer Beschaffenheit, d. h. Arabinose, Mannose und inaktiven Zucker. Bei fortgesetzter Reduktion jedoch entstehen Zinksmannit, Rechtsmannit und inaktiver Mannit. Inaktiven Mannit erhält man auch aus  $\alpha$ -Altrose; derselbe wurde bisher  $\alpha$ -Alrit genannt. Aus dem inaktiven Mannit kann man nun inaktive Mannose und inaktive Mannonsäure durch Oxidation erhalten; letztere kann in ihr Strychninsalz übergeführt werden, aus welchem sich Rechts- und Linksmannonsäure, sowie Rechts- und Linksmannose erhalten lassen. Aus der Rechtsmannose läßt sich über das Osazon hinweg die Läbuloose darstellen.

Wird inaktive Läbuloose oder  $\alpha$ -Altrose mit Hefe zur Gährung gebracht, so zerfällt sich nur der rechtsdrehende Antheil des inaktiven Zuckers und Linksläbuloose bleibt übrig. — Wird inaktiver Mannit durch verdünnte Salpetersäure theilweise in inaktive Mannose verwandelt und diese in inaktive Mannonsäure übergeführt, so braucht man von letzterer nur noch das Strychninsalz herzustellen und mit wenig absolutem Alkohol zu erwärmen, um alsbald Krystallisation des Strychninsalzes der Linksmannon- oder Arabinoscarbonsäure zu erhalten, während das Strychninsalz der Rechtsmannonsäuren in Lösung bleibt. Aus den Mannonsäuren lassen sich die betreffenden optischen Isomeren Mannosen darstellen. — Linksmannose liefert beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin das Osazon  $C_{18}H_{22}N_4O_4$ , welches stark rechtsdrehend ist und mit conc. Salzsäure in das betreffende Osan übergeht. Aus legerem erhält man durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure eine Rechtsläbuloose.

Glyconsäure kann durch Erhitzen mit Chinolin auf  $140^{\circ}$  theilweise in Rechtsmannonsäure umgewandelt werden. Die

zur Syrupscoristenz eingedampfte Glyconsäurelösung wird mit der doppelten Menge Chinolin im Delbade erhitzt, so daß nach der Verdampfung des überschüssigen Wassers etwa 40 Min. lang die Temperatur von  $140^{\circ}$  bestehen bleibt. Man setzt alsdann Wasser und überschüssiges reines Baryumhydroxyd zu und destillirt den Chinolinüberschuß mit Wasserdampf ab. Aus dem Rückstand fällt man den Baryt mit Schwefelsäure, filtrirt durch Thierkohle und dampft das Filtrat bis zur Syrupdicke ein. Hierauf läßt man einige Tage stehen. Es scheiden sich Krystalle aus, welche man von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol mischt und aus heißem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle bestehen aus Lakton der Rechtsmannonsäure, aus denen man Mannose erhalten kann. — Wird Rechtsmannonsäure in gleicher Weise behandelt, so erhält man ein Gemisch der Laktone von Mannon- und Glyconsäure. Hieraus stellt man die Brucinsalze her und dampft fast bis zur beginnenden Krystallisation ab. Gießt man nun in siedenden absoluten Alkohol ein, so löst sich fast nur das glyconsaure Salz auf. Man filtrirt ab, dampft das Filtrat ein und zersetzt den Rückstand mit Barythydrat. Es wird abermals filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, durch Thierkohle filtrirt und aus dem Filtrate über das Phenylhydrazid weg Glyconsäure gewonnen. Die kalte saure Lösung der letzteren versetzt man mit Natriumamalgam und hält, immer in starker Kälte, sauer. Nach beendeter Reaktion macht man schwach alkalisch, filtrirt, neutralisirt genau und dampft bis zum beginnenden Auskrystallisiren des Natriumsulfats ein. Nunmehr gießt man in viel heißen absoluten Alkohol ein. Die Natronsalze scheiden sich ab, müssen mehrfach wieder gelöst und gefällt werden, bis sie keinen Zucker mehr enthalten. Jetzt dampft man die alkoholischen Zuckerlösungen ein und reinigt den Syrup durch wiederholtes Auskochen mit großen Mengen von absolutem Alkohol. Endlich liefert die alkoholische eingedampfte Lösung bei wiederholtem vorsichtigen Zusatz von Aether beim Stehen reinen krystallisirten Traubenzucker!

Da man Glyconsäure aus Glycerin gewinnen kann, dieses aber synthetisch darstellbar ist, so ist die Synthese des Traubenzuckers mithin als gelungen zu bezeichnen, wenn auch der Weg noch ziemlich lang ist. Damit aber ist eins der wichtigsten Probleme der heutigen Chemie gelöst.



## Rauchloses Pulver.

Die Besprechung dieses Themas unter den Mittheilungen über organische Verbindungen bedarf einer vorläufigen Erklärung, denn es wird zunächst den Anschein haben, als ob es sich hier um gewöhnliches Pulver aus Kohle, Schwefel und Salpeter handle. Thatsächlich bestehen aber die, in der folgenden historischen Zusammenstellung natürlich erst zuletzt zur Besprechung gelangenden, neueren rauchlosen Pulver aus organischen Verbindungen, und zwar hauptsächlich aus Schießbaumwolle oder Trinitrocellulose, also einem Kohlenhydratabkömmling, was auch die Einordnung dieses Abschnitts hinter die „Zuckerarten“ erklärt. Wir geben nun zunächst einen Auszug aus einem vor der Royal Institution of Great Britain am 31. Jan. 1890 gehaltenen Vortrag von F. Abel<sup>1)</sup>.

Die Rauchbildung bei der Entzündung von Schießpulver ist von jeher unter vielen Umständen als eine Quelle beträchtlicher Störungen und Unbequemlichkeit angesehen worden. Aber bis ins Jahr 1846 hatte niemand ernstlich geglaubt, daß dieser Rauch zu beseitigen oder zu vermindern sein werde. Hoffnungen in letzter Hinsicht erweckte erst die Entdeckung der Schießbaumwolle (Trinitrocellulose  $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ ), welche bei der Explosion keinen oder nur sehr geringen Rauch entwickelt. Es liegt das daran, daß Schießbaumwolle bei der Explosion nur Gase und Wasserdampf entwickelt, welcher letzterer im Augenblicke der Entzündung so stark erhitzt ist, daß er gleichfalls durchsichtig erscheint; dagegen liefert Schießpulver auch nichtgasige Verbrennungsprodukte, welche theilweise einen Explosionsrückstand, theilweise aber auch in feiner Vertheilung Rauch bilden. Für gewöhnliches Schießpulver betragen die festen Bestandtheile 50% von den gesammten Explosionsprodukten; der dichte weiße Rauch, welcher sich entwickelt, besteht zum Theil aus fein vertheilter Potasche, zum Theil aus Kaliumsulfat (entstanden durch Oxydation von Schwefelkalium). Bei andren Explosivstoffen treten zwar nur Dämpfe auf, welche bei genügender Erhitzung durchsichtig sein würden, aber sie erfahren schnelle Condensation und werden deshalb als Rauch sichtbar.

1) Chemical News 61. 1890. p. 142. 147.

Die Schießpulversorten für Kriegszwecke haben in den letzten 6 Jahren nur wenig Unterschiede in ihrer Zusammensetzung aufzuweisen gehabt; ebenso war die Art und Weise der Darstellung des Pulvers in allen Ländern nahezu dieselbe. Für Zwecke der Artillerie mußten allerdings die Pulversorten je nach dem Kaliber der Kanone verschieden gewählt werden; dabei hielt man sich aber zuerst nur an Größe und Form, Dichte und Härte des Korns, weil man wußte, daß die chemische Zusammensetzung des Pulvers nahezu derjenigen entsprach, welche theoretisch bei der Explosion die größte Kraftentwicklung ergeben mußte. Es kommen namentlich zwei Formen des Pulvers in Frage: das körnige und das stengelige. Das gewöhnliche körnige Schießpulver wurde von 1000 Körner auf die ounce (28.35g) bis 6 Körner auf ein pound (453.59g) zu artilleristischen Zwecken verwendet und ist auch heute noch theilweise im Gebrauch. Aber es war nicht wohl möglich, die einzelnen Körner völlig gleichmäßig in Bezug auf Dichte und Größe herzustellen, daher man anfang, innigst gemischten feinsten Pulversatz zu gleichmäßigen Stücken zu formen. Man stellte deshalb kleine Cylinder mit halben Durchbohrungen her, das sog. cylindrische Pulver (pellet powder); die Löcher sollten die Entflammungs Oberfläche vergrößern. Aber das Pulver bewährte sich nicht besonders, und man bemerkte, daß Gleichmäßigkeit in der Vertheilung und Trocknung vor dem Formen minder wichtig sei, als das innige Vermischen von bereits wrinigem Pulver, selbst wenn die einzelnen Theilchen des letzteren in ihrer physikalischen Beschaffenheit etwas verschieden sind. Rodman und Doremus stellten zuerst in den Vereinigten Staaten, dann in Rußland, aus gröblich gekörntem Pulver durch Pressen in Formen das prismatische Pulver her, welches den zuletzt ausgesprochenen Bedingungen entsprach. Die vollkommenste Form des prismatischen Pulvers bildeten das Fossanopulver (poudre progressif) der Italiener und das von W. Abbeß hergestellte Pulver P<sup>2</sup> und C<sup>2</sup> der Engländer.

Erst Nobel und Abel kamen auf Grund umfänglicher Versuche zu dem Schlusse, daß für die ballistische Wirkung des Schießpulvers doch nicht bloß die physikalische Beschaffenheit bebingend sei, sondern daß man auch die chemische Zusammen-

setzung für verschiedene Zwecke verschieden gestalten müsse. So ergab sich, daß für schwere Geschütze ein Pulver am geeignetsten ist, welches bedeutend mehr Kohle und weniger Schwefel enthält, als das bisher für normal gehaltene Schießpulver (die theoretisch richtigste Zusammensetzung des Schießpulvers ist nach Roscoe: 74.9% Kalisalpeter, 13.3% Kohle, 11.8% Schwefel). Hierdurch wird die Menge der entwickelten Gase bedeutend vermehrt, die erzeugte Hitze dagegen vermindert. Gleichzeitig ermittelten Nobel und Abel die Ursachen, warum bei der Entzündung des Pulvers das Innere des Kanonenlaufs so bedeutend angegriffen wird und constatirten, daß die Zerstörung des Kanonenrohrs dann am langsamsten erfolgt, wenn eben sehr viel Gase und wenig Hitze entwickelt werden. Gleichzeitig wurden in Deutschland ähnliche Versuche angestellt, und zwar von Heidemann und von Dittenhöfer. Beide richteten ihr Hauptaugenmerk auf die verwendeten Holzkohlensorten und nahmen eine durch sehr langsame Verkohlung erzeugte Holzkohle als besonders geeignet an; sie vermehrten ferner die Salpetermenge etwas und verminderten die Schwefelmenge sehr bedeutend. So entstand das cacaobraune prismatische Pulver (cocoa powder), welches in freier Luft nur sehr langsam verbrennt, aber bei Verwendung im Geschützrohr eine allmähliche und lang anhaltende Wirkung erzielt und fast vollständige Verbrennung ergibt. Allerdings liefert es auch verhältnißmäßig viel Wasserdampf, da die durch langsame Verkohlung erzeugte Holzkohle reicher an Wasserstoff ist, als eine schnell gebrannte. Normales schwarzes Pulver liefert sein 278faches Volumen an Gas, das Cacaopulver nur das 200fache, aber dafür giebt letzteres dreimal soviel Wasserdampf, wie ersteres, wodurch der Fehlbetrag an Gasen ersetzt wird. Allerdings ist die bei der Verbrennung des braunen Pulvers erzeugte Hitze etwas größer, als sie beim schwarzen Pulver ausfällt. Dafür verschwindet der Rauch des braunen Pulvers viel schneller, als der des schwarzen, was wohl auf eine Auflösung der fein vertheilten Potasche durch den sich condensirenden Wasserdampf zurückzuführen ist.

Das braune Pulver fand hauptsächlich für Kanonen von verhältnißmäßig großem Kaliber Verwendung. Für die größten Geschütze aber, die Geschosse von etwa 1800 Pfd. schleudern,

wirkte es nicht langsam und allmählich genug und mußte daher für solche Zwecke noch in seiner Zusammensetzung abgeändert werden. Wo es sich um Schnellfeuergeschütze von mäßigem Kaliber handelte, mußte man dagegen ein Pulver benutzen, welches seinen Eigenschaften nach zwischen dem schwarzen und braunen stand. Endlich verlangten die Maschinenkanonen, wie die verhältnißmäßig großen Schnellfeuergeschütze der Marine ein möglichst rauchloses Pulver; ja neuerdings fordert man ein gleiches Pulver auch für die Feldartillerie, selbst für die Gewehre der Infanterie. Man suchte ein rauchloses Pulver zuerst mit Hülfe des salpetersauren Ammons ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), welches nur Gase und Wasserdampf liefert, zu gewinnen. Da dasselbe aber sehr hygroskopisch ist, so stellten sich seiner Verwendung für schwarzes Pulver an Stelle des Kalisalpeters ( $\text{KNO}_3$ ) große Schwierigkeiten entgegen. Das von F. G ä n s erzeugte Pulver aus Holzkohle, Salpeter und wenig salpetersaurem Ammon sollte allerdings nicht hygroskopisch, wohl aber rauchlos sein; es sollte sich nämlich bei der Explosion eine flüchtige Verbindung des Kaliums aus dem Salpeter mit Stickstoff und Wasserstoff (ein Amid, daher Amidpulver) bilden; aber diese Angaben waren eben mit den chemischen und praktischen Thatfachen im Widerspruch stehend. Doch gelang es Heidemann wirklich, ein Ammoniumnitratpulver herzustellen, welches bemerkenswerthe ballistische Eigenschaften besaß und nur wenig Rauch gab. Es lieferte mehr Gas und Wasserdampf als irgend ein anderes Pulver und übte daher einen größeren Druck aus, so daß es in geringeren Mengen verwendet werden konnte, um denselben Effect wie andere Pulversorten zu geben; auch war es unter gewöhnlichen Umständen fast gar nicht hygroskopisch. Dennoch nahm es, wenn die Luft nahezu mit Wasserdampf gesättigt war, rasch Wasser auf und wurde schließlich fast teigig. Deshalb wurden die Chargen für Schnellfeuerkanonen in Metallkapseln eingeschlossen, welche jede Einwirkung der Feuchtigkeit ausschlossen. Blieben die Kartuschen lange auf Lager im Schiffe, wo die Temperatur in Folge der Dampfkessel mehr oder weniger hoch ist, so zeigte sich leider, daß die am meisten erwärmten Theile des Pulvers Wasser an die kälteren abgaben, wodurch dann eine ungleichmäßige Wirkung bei der Benutzung eintrat. Trotz alledem muß das Ammoniumnitratpulver als die

erste angenäherte Lösung des Problems vom rauchlosen Pulver gelten.

Erneute Aufmerksamkeit wurde dem rauchlosen Pulver zugewendet, als man im Jahre 1886 hörte, in Frankreich sei ein derartiges Pulver für die Nebelgewehre angewendet und eingeführt worden, welches auch bei Kanonen zur Benutzung gelangt und außerordentlich wirksam sei. Das Geheimniß seiner Zusammensetzung wurde streng bewahrt, so daß nur Vermuthungen über die eigentliche Natur des Pulvers aufgestellt werden konnten. Immerhin wurde bekannt, daß mehrfacher Wechsel in der verwendeten Sorte von rauchlosem Pulver stattfand und daß das heute benutzte Präparat den in England patentirten rauchlosen Pulverarten sehr ähnlich ist.

Was Rauchlosigkeit anlangt, so steht zweifellos die Schießbaumwolle oben an. Aber die Schwierigkeit ihrer Verwendung in Gewehren führte lange Zeit zu Mißerfolgen. Der erste, der in dieser Hinsicht Versuche anstellte, war von Lenk. Er fertigte Flintenpatronen, indem er auf einen hölzernen Kern Fäden von Schießbaumwolle dicht aufwickelte. Die Baumwolle wurde in groben oder feinen Fäden dicht oder locker geflochten und die Fäden oder Schnüre derselben in Schießbaumwolle verwandelt, alsdann aber in verschiedener Weise um den hölzernen Kern gelagert, so daß die Menge der eingeschlossenen Luft, ihre Vertheilung, die Dichtigkeit der Wickelung u. s. w. verschiedene mechanische Bedingungen ergaben, entsprechend den Anforderungen an allmähliche oder plötzliche Wirkung bei der Entzündung. Flintenpatronen bestanden aus compacten, dicht liegenden, feinen Fäden; Kartuschen für Kanonen waren aus grober, lockerer, aber sehr dicht gewickelter Schießbaumwolle bereitet; Füllungen von Hohlgeschossen wurden mit losen, cylindrischen Runddochten des Explosivstoffes bewirkt, welche im Nu explodirten, während bei Sprengungen in Bergwerken sehr dicht gewickelte Seile mit hohlem Holzkern zur Anwendung gelangten. Aber wenn auch die dichten Sorten langsam, die lockeren augenblicklich verbrannten, konnte die geringste Unregelmäßigkeit in der Arbeit der Patronen den gegentheiligen Erfolg bewirken, so daß eine sichere Handhabung dieses Spreng- und Explosivstoffes in solcher Weise nicht erreicht werden konnte. Die österreichische Regierung machte denn auch bei im Jahre 1862 mit von Lenk'schen Patronen

angestellten militärischen Versuchen sehr schlechte Erfahrungen. Diese Versuche waren aber die Veranlassung für Abel's Verbesserung des Verfahrens, die Schießbaumwolle an Stelle des Pulvers treten zu lassen, ein Verfahren, was auch in Frankreich, Deutschland und andern Ländern bis etwa 1880 im Gebrauch war. Theilweise gereinigte Schießbaumwolle wird zu einem Brei (dem Ganzzeug der Papiersfabrikation entsprechend) verwandelt, alsdann fertig gereinigt und hierauf in stark zusammen gepresste gleichmäßige Massen jeder beliebigen Form und Größe verwandelt. So behandelte Schießbaumwolle erwies sich als sehr beständig, gleichmäßig und wirkungsvoll, ließ sich in der Schnelligkeit ihrer Verbrennung gut regeln und war für viele praktische Zwecke sehr werthvoll. Aber die Benutzung der comprimierten Schießbaumwolle zu militärischen Zwecken, nämlich als Pulver für Kanonen wie Flinten, wurde durch die Gefährlichkeit derselben unmöglich gemacht; wohl konnte man die Wirkungsweise gut regeln, aber die Sicherheit war keine absolute. Nach dem Abel'schen System fabricirte die Fabrik von Prentice in Stowmarket dagegen Patronen für Jagdflinten, welche aus Rollen von filzartigem Papier bestanden, die mit einem Gemisch aus Baumwolle und Schießbaumwolle gefüllt waren. Später wurden Patronen aus schwach comprimierter Schießbaumwolle, welche nach Abel's Verfahren hergestellt war, benutzt, die zum Schutze gegen die Feuchtigkeit und zur Verlangsamung der Explosion mit Rautschut getränkt waren. Für Sportzwecke besaßen diese Patronen durchaus genügende Gleichmäßigkeit der Wirkung. — Ein anderes rauchloses Pulver für Sportzwecke stellte zu gleicher Zeit der preussische Artilleriehauptmann Schulze her, indem er Holz in sehr kleine Würfel zertheilte, diese einen Reinigungsproceß unterwarf und dann nitrirte. Es entstand so eine schwächer wirkende Nitrocellulose, welche noch mit einer geringen Menge eines Oxydationsmittels getränkt wurde. Später wurde dieses Pulver auch in gekörnter Form erzeugt und zeigte nun bei gleichmäßigem Charakter geringere Hygroscopität. Aehnlich beschaffen war auch das englische E. C.-Pulver, welches aus niedrig nitrirter Cellulose nach dem Abel-Proceß erzeugt, mit nicht ganz unbedeutlichen Mengen von Calcium- und Barhumnitrat vermischt und dann mit Hülfe eines Lösungs- und

Bindemittels gekörnt wurde. Beide Pulverarten entwickelten nur sehr wenig Rauch, waren aber zur Verwendung in Präcisionswaffen ungeeignet. Um die Oberfläche der gekörnten Schießbaumwolle ( $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ ) oder Nitrobaumwolle (z. B.  $C_6H_8(NO_2)_2O_5$  oder  $C_6H_9(NO_2)O_5$ ) härter zu machen, wurden durch von Förster u. A. Kampfer, Essigäther, Aceton u. s. w. angewendet; Essigäther und Aceton verwandeln die Körner in gleichmäßige, hornartige Massen.

Was nun das mit übertriebener Hast von der französischen Regierung für die Nebelmagazingewehre eingeführte rauchlose Pulver anlangt, so ist seine Natur noch in Dunkel gehüllt. Das ältere Pulver B bestand aus kleinen gelblichbraunen Täfelchen von der Dicke eines starken Notenpapiers, welche offenbar durch Abschneiden hergestellt waren. Sie schienen Pikrinsäure (auch der Hauptbestandtheil des Melinit) zu enthalten (Trinitrophenol =  $C_6H_2(NO_2)_3OH$ ). Das Deutsche rauchlose Pulver wurde in Folge der Einführung eines solchen in Frankreich durch die Rottweiler Fabrik hergestellt und schien sich einige Zeit zu bewähren, ist aber zur Zeit wohl durch ein andres Fabrikat ersetzt; auch in Frankreich verwendet man zur Zeit wohl ein einfacheres Präparat, als das Pulver B war. — Wie schon erwähnt, können die Nitrocellulosen durch Lösungsmittel in hornartige Massen verwandelt werden; zuerst entsteht eine Gallerte, welche man so weit eindampft, bis man sie in Form von Drähten, Stäben, Röhren oder Blättern pressen oder drücken kann. Alsdann läßt man die geformten Massen hornartig fest werden und zertheilt sie in gewünschter Weise. In dieser Art der Verarbeitung hat Deutschland zur Zeit den Vorrang.

Weiter ist auf das Nobel'sche Präparat aus Nitroglycerin und Nitrocellulose hinzuweisen. Läßt man niedriger nitrirte Baumwolle in Berührung mit Nitroglycerin ( $C_3H_5(NO_3)_3$ , eigentlich Salpetersäureglycerylester), so verwandelt sich die Baumwolle in eine gallertartige Masse, welche das Nitroglycerin aufnimmt. Verwendet man Nitrobaumwolle mit 7—10% Nitroglycerin und erwärmt, so wird die Masse elastisch, so daß man sie beliebig formen kann. Diese Mischungen nennt man gewöhnlich Sprenggelatine; sie sind weit wirkungsvoller als Dynamit und werden auch durch Liegen unter Wasser

nicht wesentlich geschädigt. Aber sie sind sehr der Selbstentzündung unterworfen. Dem letzteren Uebelstand hat der österreichische Hauptmann Hefß abgeholfen, indem er den Bestandtheilen der Sprenggelatine etwas Kampfer beimischte (bekanntlich spielt Kampfer eine große Rolle bei Herstellung von Xylolit Celluloid u. s. w. aus Nitrobaumwolle). Nobel hat dann weiter zur Herstellung von Sprenggelatine beträchtlich mehr Nitrobaumwolle dem Nitroglycerin zugesetzt und dann Kampfer beigemischt, wodurch sowohl die Vereinigung der wesentlichen Bestandtheile erleichtert, als auch die Gefährlichkeit der Sprenggelatine herabgemindert wurde. Das Nobel'sche Präparat läßt sich, so lange es plastisch ist, beliebig formen und ist stabil, gleichmäßig und von vortrefflicher Wirkungskraft, sowie bei der Entzündung völlig rauchlos; es besitzt eine hornartige Beschaffenheit. Da aber Kampfer eine flüchtige Substanz ist, so verändert das Präparat bei langen Liegen seine Zusammensetzung etwas, wodurch auch seine ballistischen Eigenschaften Veränderung erleiden. In dieser Beziehung sind in letzter Zeit Verbesserungen gemacht worden, welche sich der öffentlichen Kenntniß entziehen. Die besten zur Zeit bekannten Sorten von solchen Pulver für Gewehre sind rauchlos und haltbar (so weit man letzteres durch Versuche constatiren kann), entwickeln bedeutend größere Kraft als schwarzes Pulver, und geben dem Geschosse größere Geschwindigkeit; sie sind sparsamer als das gewöhnliche Pulver, liefern aber bei der Entzündung bedeutend höhere Erwärmung. Bei Verwendung in Kanonen führt die größere Kraftentwicklung des Nitrocellulosepulvers zu stärkerer Reaktion auf die Metallwandung der Kanonenrohre; da ferner keine festen Rückstände bleiben, wie bei gewöhnlichem Schießpulver, so sind Geschöß und Geschößkammer an ihrer Oberfläche stets rein, was die Adhäsion zwischen ihnen sehr begünstigt; endlich muß das rauchlose Pulver den schon vorhandenen Waffen und Geschossen angepasst werden, was seine Schwierigkeit hat, da diese für gewöhnliches Schießpulver construirt sind. Alle diese Schwierigkeiten scheinen zur Zeit fast überwunden zu sein. Es müssen hierbei folgende Punkte Beachtung finden: die Charge mit rauchlosem Pulver ist geringer, als die mit gewöhnlichem Pulver; die Wirkung ist eine allmählichere, so daß in der Kammer ein geringerer, im Laufe



ein größerer Druck erzeugt wird, als bei Verwendung von Schießpulver gewöhnlicher Art. Die Folge davon wird sein, daß man den Querschnitt der Kammer verkleinert, die Festigkeit derselben vermehrt, vielleicht auch den Lauf länger gestaltet. Was bisher an Versuchen mit Kanonen vorgenommen wurde, hat indessen die große Brauchbarkeit des rauchlosen Pulvers selbst unter verhältnismäßig ungünstigen Bedingungen darge-  
than und spricht für eine hohe Haltbarkeit desselben unter verschiedenen klimatischen und örtlichen Einflüssen.

Hier sei noch darauf hingewiesen, daß der Klang beim Abschießen einer Flinte oder eines Geschützes ein verschiedener ist, je nachdem gewöhnliches oder rauchloses Pulver verwendet wird, daß es aber zu den Fabeln gehört, wenn man das rauchlose Pulver auch geräuschlos nennt. Ja sogar der Name „rauchlos“ kommt dem deutschen Pulver dieser Gattung nicht zu; es ist vielmehr nur rauchschwach. Es entwickelt nämlich einen bläulichen, fast durchsichtigen Rauch, welcher sich schnell zerstreut; auch kann man den Rauch bereits in etwa 300 m Entfernung nicht mehr wahrnehmen.

Ergänzungen und Erweiterungen zu vorstehenden Angaben liefern die Arbeiten von M. v. Förster über die moderne Schießbaumwolle und ihre militärische Verwendung.<sup>1)</sup> Die heute benutzte Schießbaumwolle oder — wie man gewöhnlich kürzer sagt — Schießwolle ist von ganz anderer physikalischer Beschaffenheit als das ursprüngliche Präparat, während chemisch höchstens der Unterschied besteht, daß man bei ihrer Herstellung weniger Nebenprodukte der Nitrierung gewinnt. Man verwendet als Sprengmittel nur noch comprimirt Schießwolle, welche als völlig stabil angesehen werden darf, zu den stärksten Sprengstoffen gehört und auch verhältnismäßig am wenigsten gefährlich ist, im trocknen Zustand ungefährlicher als Schwarzpulver, im nassen unbrennbar und selbst gegen die heftigsten Stöße unempfindlich. Die Fortschritte in der Fabrication von Schießwolle rühren hauptsächlich von F. Abel her, wurden aber schon 1874 nach Deutschland übertragen.

Man unterscheidet nasse und trockne Schießwolle und theilt

1) Chemiker Zeitung 10. 1886. S. 530. 586.

diese wiederum in zerkleinerte comprimirte und in flockige ein. Als Sprengstoff verwendet man comprimirte Schießwolle (trocken  $D = 1.0$ ) und zwar für die Hauptmasse der Sprengladung nasse (mit 25% Wasser), für die Anfangszündung trockne Nitrocellulose. Durch den Anstoß der Detonation einer starken Zündpatrone von letzterer ist nämlich die nasse Zündwolle ebenfalls zur Explosion zu bringen; die trockne Wolle entzündet man mit Hilfe einer Sprengkapsel (Zündhütchen mit Knallquecksilbersalz). Man unterscheidet Brennen, Explodiren und Detoniren der Schießwolle; letzteres findet durch Einwirkung des detonirenden Knallquecksilbers bei trockner, durch Detonation des letzteren bei nasser Schießwolle statt. Nasse Schießwolle kann nur detoniren, wegen bei trockner auch Explosion durch Entzündung der festen eingeschlossenen Wolle mittelst Feuer, also ohne Sprengkapsel möglich ist. Brennen kann auch nur die trockne Wolle, und zwar wenn sie im loderen Zustande entzündet wird. Wird zerkleinerte, gute Schießwolle auf etwa übers  $100^{\circ}$  erhitzt, so entweichen die Elemente der Salpetersäure und ein braunes Pulver (Hydrocellulose?) bleibt zurück, ohne daß Entzündung stattfindet. Dagegen tritt bei hochnitrirter Schießbaumwolle Explosion bei  $175-181^{\circ}\text{C}$  ein, wenn man diese Temperatur etwa eine Viertelstunde erhält, und bei  $250^{\circ}\text{C}$  sofort.

Das Paraffiniren der Schießwolle hat nach Förster keinen Zweck, da so präparirte Schießwolle sich eher leichter zersetzt, als schwerer, was man eigentlich erreichen wollte. Dagegen empfiehlt sich das Eintauchen der Schießwolle in Essigäther, wodurch ein Ueberzug entsteht, der sich gut hält, die Pilzbildung verhindert und die Schießwolle fest wie Holz macht.

Endlich sei über einige auf Schießbaumwolle und daraus erzeugte rauchlose Pulver sich beziehende Patente berichtet.<sup>1)</sup> Die deutsche Sprengstoff-Actien-Gesellschaft in Hamburg will eine feinkörnige Schießbaumwolle erzeugen, indem die Steinnuß (Frucht von *Phytolophas macrocarpa*) mit Alkalien ausgekocht, also daraus eine rohe Cellulose gewonnen wird, die man nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure nitriert

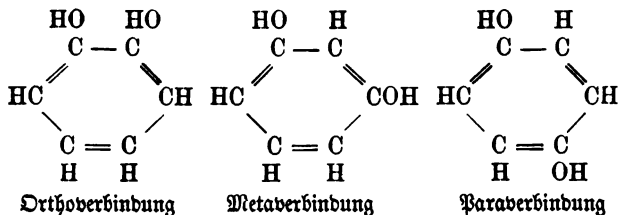
1) Chemil. Ztg. 10. 1886. S. 1001. — 12. 1888. S. 600. — 13. 1889. S. 1266. 1607. — 14. 1890. S. 303. 739.

(D. R.-P. 36061). Weiter stellt diese Gesellschaft eine Sprenggelatine vollständig in der Kälte her, indem sie bis zu 10% Pikrinsäure in Nitroglyccrin auflöst und dann feingemahlene Nitrocellulose (eine Art Collobiumwolle, also mäßig nitriert) einmischt, bis bei zeitweiligem Durcharbeiten die gewünschte Gallertconsistenz erreicht ist (D. R.-P. 42452). H. S. Maxim in London verfährt behufs Erzeugung von comprimierter Schießbaumwolle wie folgt: Die Schießwolle wird zerkleinert, gewaschen, getrocknet und dann in einen Cylinder gebracht, den man evacuirt. Sodann läßt man Acetondämpfe, entweder für sich oder im Gemisch mit einem Lösungsmittel (Aether, Alkohol, Essigäther, u. s. w.) eintreten. Sobald die Schießbaumwolle genügend gelöst ist, wird sie im Cylinder selbst einer Pressung unterworfen die größer ist, als der Maximaldruck in der Feuerwaffe. Schließlich läßt man die comprimirte Masse aus einem Mundstücke in Form eines dünnen Strangs hervortreten, den man in Stücke von geeigneter Form z. B. Würfel zerschneidet (D. R.-P. 49154). Ein rauch- und flammenloses Schießpulver erzeugt C. F. Hengst in Plumstead, indem er Haserstroh in bekannter Weise nitriert, alsdann mit Wasser wäscht, später mit Wasser kocht und schließlich — zur völligen Neutralisation der Säure — noch mit Potaschelösung auswäscht. Die Nitrocellulose wird nun 2—6 Stunden lang mit einer Lösung erwärmt, welche auf 1000 Lit. Wasser 12.5 kg  $\text{KNO}_3$ , 3.125 kg  $\text{KClO}_3$ , 12.5 kg  $\text{ZnSO}_4$  und 12.5 kg  $\text{KMnO}_4$ , also bis auf das schwefelsaure Zink lauter Oxydationsmittel, enthält. Die Reaktionsmasse wird durch Pressen vom Wasser befreit, pulverisirt, gekörnt und getrocknet; das Pulver soll zur Verwendung für Kriegsschusswaffen geeignet sein (D. R.-P. 48265). A. Falsch beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von rauchlosem Jagdpulver. In ein Gemisch aus 1 Thl. rauchender Salpeter- und 2 Thl. conc. Schwefelsäure trägt man bei fortwährender starker Abkühlung gereinigte Holzcellulose ein, bis ein dicker Brei entsteht. Nach sechsstündiger Einwirkung wird mit heißem Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, gut ausgewaschen und hierauf die Nitrocellulose eine Viertelstunde lang in einer starken Lösung von Barhumnitrat gekocht. Darauf preßt man das Präparat, jedoch nicht allzustark, ab und trocknet bei  $40^\circ$ , worauf man das

Pulver körnt. Man muß es in völlig trocknen Räumen aufbewahren, da es ziemlich leicht Feuchtigkeit anzieht; auch ist es specifisch leicht, weshalb die Patronen nicht allzuklein genommen werden dürfen. Behandelt man weißes Filterpapier in oben angegebener Weise, so erhält man ein viel heftiger explodirendes Präparat von dem 2 g genügen, um den besten Gewehrlauf zu zertrümmern. — In etwas abweichender Weise fabricirt W. Schüdler in Wien ein gekörntes rauchloses Pulver. Er geht nämlich von nitrirter Stärke aus. Die Nitrostärke wird im nassen Zustande mit einem Nitrat, einem pikrinsauren Salz, chlorsaurem Kali, Nitronaphthalin und Kohle vermischt, worauf man ein Lösungsmittel (Nitrobenzol in Benzin oder Aether oder Chloroform) zugiebt. Ist die ganze Masse gleichmäßig geworden, so verdampft man das flüchtige Lösungsmittel im Vacuum und bringt den Rückstand in gewöhnlicher Weise durch Trocknen und Comprimiren in den körnigen Zustand (D. R.-P. 51755).

## Resorcin.

Vom Benzol leiten sich bekanntlich drei Dihydroxybenzole ab, nämlich Orthodihydroxybenzol oder Brenzkatechin, Metadihydroxybenzol oder Resorcin und Paradihydroxybenzol oder Hydrochinon. Alle drei besitzen die Formel  $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$  und unterscheiden sich nur durch die gegenseitige Stellung der an den Benzolkern angelagerten Wasserreste, nämlich:



Die Metaverbindung wurde zuerst von Barth und Glasius durch Schmelzen von Galbanum- oder Ammoniakgummiharz mit Alkali erhalten und Resorcin genannt, weil es mit seinem nächst höherem Homologen, dem Dihydroxytoluol oder Orcin die größte Ähnlichkeit hat und aus Harzen erhalten wird (von

resina Harz, und Lichen orcina Orseilleflechte, woraus Orcin gewonnen wurde).

Das Resorcin ist sehr leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt im rhombischen System; es schmilzt bei  $118^{\circ}$  und siedet bei  $276.5^{\circ}$ , sublimirt jedoch schon bei niedrigeren Temperaturen. Es schmeckt süß, hinterher kragend, und besitzt in der Wärme reducirende Eigenschaften. Von technischer Wichtigkeit ist es als Ausgangsstoff für einige organische Farbstoffe, unter denen besonders Fluorescein und Eosin zu nennen sind.

Ueber die technische Darstellung von Resorcin hat D. Mühlhäuser interessante Mittheilungen veröffentlicht<sup>1)</sup>. Man geht dabei vom Benzol aus, welches man in benzoldisulfonsaures Natrium verwandelt. Letzteres wird mit Natrium geschmolzen, worauf man die Schmelze mit einer Säure versetzt und das freigemachte Resorcin mit Aether auszieht. Endlich wird das durch Abdunsten der Lösung erhaltene Resorcin noch im luftverdünnten Raume destillirt, um es zu reinigen. Der Proceß verläuft im Einzelnen wie folgt.

In einem mit Rührwerk versehenen Doppelkessel, dessen Mantel mit Dampf geheizt, wie durch Wasser gekühlt werden kann, bringt man 300 kg Schwefelsäure von  $67^{\circ}\text{B}$  ( $D = 1.839$  ungefähr 97procentig) und 60 kg reinstes Benzol (frei von Thiophen). Der Kessel wird hierauf verschlossen und mit einem stehenden Rückflußkühler aus Blei in Verbindung gesetzt, worauf man das Rührwerk in Gang bringt und den Mantel heizt. Der Kühler darf nur wenig warm werden, damit alles verdampfende Benzol sich verdichtet und zurückfließt. Nach etwa 10 Stunden ist die Bildung der Benzolmonosulfonsäure beendet:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{HSO}_3) + \text{H}_2\text{O}$ . Die Benzolmonosulfonsäure bildet im reinen Zustande kleine vierseitige Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser, zerfließt an feuchter Luft und ist im Wasser leicht löslich.

Im vorliegenden Falle ist die Sulfonsäure in der übersättigten Schwefelsäure aufgelöst. Diese Lösung kommt in einen zweiten Kessel mit Rührwerk, dessen Mantelraum mit Del gefüllt ist. Hier mischt man 85 kg gemahlenes und scharf

1) Dingl. polyt. Journal 263. 1887. S. 154.

getrocknetes Sulfat (wasserfreies Natriumsulfat) zu, verschließt den Kessel und verbindet mit einem absteigenden Bleikühler, worauf das Rührwerk in Gang gebracht und das Delbad durch directes Feuer auf  $240^{\circ}$  erhitzt wird. Dabei erwärmt sich der Kesselinhalt nach und nach bis auf etwa  $225^{\circ}$ , welche Temperatur 8 Stunden lang erhalten bleiben muß. In der ersten Hälfte der Zeit destillirt Benzol über, welches in einer Vorlage aufgefangen wird, während Schwefeldioxyd entweicht. Bei dieser Arbeit entsteht benzolmetabisulfonsaures Natrium:  $C_6H_5(HSO_3) + Na_2SO_4 = C_6H_4(NaSO_3)_2 + H_2O$ . Der nur noch mäßig warme Kesselinhalt kommt in eine Holzbütte mit Rührwerk, worin er mit 1500 Lit. Wasser vermischt und darauf mit 200 kg Kalk in Form von durch ein Sieb filtrirter Kalkmilch versetzt wird. Man nennt diese Operation das Auskalken. Der Bütteninhalt wird kochend gemacht, hierauf aber mit 800 Lit. kaltem Wasser abgeschreckt, wodurch man Ausscheidung von feinkörnigem, leicht filtrirbarem Gyps erzielt; letzterer rührt von der Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure her, während die Hauptumsetzung sich nach der Gleichung  $C_6H_4(NaSO_3)_2 + Ca(OH)_2 = C_6H_4(SO_3)_2Ca + 2NaOH$  vollzieht. Man füllt den Bütteninhalt in einen Montejus von 3000 Lit. Fassungsvermögen und drückt ihn von hier durch eine Filterpresse mit 18 Kammern. Der Filterrückstand wird nochmals mit 1500 Lit. Wasser aufgelocht und zum zweiten Male filtrirt. Die vereinten Filtrate beider Operationen fließen in einen gußeisernen Kasten von 6000 Lit. Inhalt, in welchem übereinander zwei Dampfsschlangen liegen. Mit Hilfe der letzteren dampft man auf 2000 Lit. ab und läßt nun die Salzlösung in den sog. Umseßkassen fließen. Hier giebt man 6—10 kg Soda zu, wodurch das mitgelöste Kalkhydrat als Carbonat ausgefällt und das benzoldisulfonsaure Calcium in das entsprechende Natriumsalz verwandelt wird:  $C_6H_4Ca(SO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + C_6H_4(NaSO_3)_2$ . Der Inhalt des Umseßkastens gelangt in einen zweiten Montejus, der die trübe Flüssigkeit durch eine sechskammerige Filterpresse treibt. Das Filtrat wird in zwei Rührpfannen mit Tragrührern (zu je 1500 Lit.) eingedampft, bis die Zähigkeit der Masse das Rühren nicht mehr erlaubt. Das noch feuchte benzoldisulfonsaure Natrium gelangt hierauf in 2 flache Doppeltrodenpfannen, in denen es mit einem

Eisenstabe umgerührt wird; das trockne pulvrige Mehl, welches entsteht, wird noch vermahlen. Die Ausbeute sollte für 60 kg Benzol rund 210 kg betragen, beläuft sich aber in Wirklichkeit auf 180 — 200 kg.

Es folgt nunmehr der Schmelzproceß. Ein gußeiserner, über freiem Feuer sitzender Kessel von 600 Lit. Inhalt, der ein Rührwerk besitzt, wird mit 250 kg Aetznatron und 10 kg Wasser beschickt. Das Feuer der Rostflamme schlägt unmittelbar an den Kessel an und verflüssigt das Natronhydrat unter Bildung einer Haut. Erst wenn diese Haut sammt den an den Kesselwandungen sitzenden Krusten verflüssigt ist und ein eingeworfenes Etüchchen Salz sich unter Zischen sofort löst, setzt man das Rührwerk in Gang und trägt 125 kg trockenes benzoldisulfonsaures Natrium ein, wobei man nur ein stärkeres Steigen des Kesselinhalts vermeiden muß. Das Eintragen dauert etwa eine halbe Stunde. Zuerst entweicht Wasser, was das Schäumen bewirkt; später wird der Kesselinhalt unter ruhigem Flusse ölig, behält aber einen weißen Schaum. Endlich färbt sich die Masse gelb, dann unter heftigem Spritzen braun. Läßt das Spritzen nach, so schöpft man den Kesselinhalt mit eisernen Schöpfern auf Eisenbleche und läßt hier erkalten. Der chemische Proceß bei der Schmelzarbeit ist durch folgende Gleichung auszudrücken:  $C_6H_4(NaSO_3)_2 + 4NaOH = C_6H_4(ONa)_2 + 2Na_2SO_3 + 2H_2O$ , d. h. es entweicht Wasser und im Rückstande bleiben schwefligsaures Natrium ( $Na_2SO_3$ ) und Resorcinnatrium ( $C_6H_4O_2Na_2$ ).

Es folgt nun das Abfäuern. Die zerkleinerte Schmelze wird in einen Steintrog von 1500 Lit. Inhalt, der etwa 500 Lit. Wasser enthält, geworfen, worauf man einen Dedel mit 2 Trichterröhren und einen Abzug nach dem Schornstein aufsetzt. Durch die Trichter läßt man 9 — 10 Flaschen concentrirte Salzsäure einlaufen, was die Zersetzung des Sulfits und die Entbindung des Resorcins herbeiführt:  $C_6H_4(ONa)_2 + 2Na_2SO_3 + 6HCl = C_6H_4(OH)_2 + 6NaCl + 2SO_2 + 2H_2O$ . Die schweflige Säure entweicht durch den Abzug; die rückständige Flüssigkeit muß blaues Lackmuspapier schwach roth färben.

Die saure Flüssigkeit gelangt in einen mit Blei ausgekleideten Montejus und wird von hier aus in den mit Rührwerk versehenen, wagrecht liegenden Mischkessel von 2000 Lit.

Inhalt gebrüht. Hier rührt man 4 mal hinter einander je 100 Lit. gereinigten Amylalkohol etwa eine halbe Stunde lang ein und hebt dann jedesmal die Flüssigkeit in einen hochstehenden Spitzcylinder, den Decantator. Nach einstündigem Stehen läßt man die wässrige Flüssigkeit jedesmal zu erneuter Extraktion in den Mischkessel zurückfließen, während der Amylalkohol, welcher mit Resorcin beladen und tief braun gefärbt ist, in den „Fuselbehälter“ abfließt. Der vierte Auszug ist kaum mehr gefärbt. Im Fuselbehälter scheidet sich bei 12stündigem Stehen nochmals wässrige Flüssigkeit ab, von welcher man trennt, worauf die alkoholische Lösung in den Abtreibeapparat fließt.

Der Abtreibeapparat faßt 1200 Lit.; die Resorcinlösung wird in ihm durch indirecten Dampf auf ungefähr  $100^{\circ}$  erhitzt, worauf man directen Dampf zuströmen läßt. Letzterer reißt den Alkohol mit sich fort und Resorcin bleibt im Kessel zurück. Die Amylalkoholdämpfe treten in einen Kühler ein und werden hier verdichtet, bis nur noch Wasser übergeht. Jetzt unterbricht man die Destillation und läßt die Resorcinlösung auf eine emaillierte Eisenpfanne auslaufen, wo man durch zwölfstündiges Trocknen alles Wasser durch Verdampfung beseitigt.

Endlich folgt noch die Reinigung des Resorcins. Der flüssige Inhalt der Trodenpfanne (etwa 30 kg) wird in einen Kupfertessel von 75 Lit. Inhalt geschöpft, der mit Thermometer versehen ist und direkte Heizung besitzt. Mit dem Deckel dieses Kessels steht ein kupferner Liebig'scher Kühler in Verbindung, welcher in eine mit Auslaufbahn versehene kupferne Vorlage einmündet. Diese Vorlage besitzt ein Vacuummeter und steht mit der Luftpumpe in Verbindung, welche den ganzen Apparat evacuirt. Man heizt an und läßt das zuerst übergehende Wasser und Phenol durch Oeffnen des Hahnes der Vorlage abfließen. Erst von  $160^{\circ}$  an wird dieser Hahn geschlossen und der Luftdruck im Apparat auf 630 mm vermindert. Bei weiterem Erhitzen beginnt das Resorcin zu kochen und destillirt in die Vorlage über. Dabei muß man eine Verstopfung des Kühlers durch zu starke Abkühlung vermeiden; das Resorcin soll in der Vorlage noch flüssig sein. Man läßt es in verzinnnte Kupferformen abfließen, worin es erstarrt. 125 kg benzolmetabisulphonsaures Natrium liefern 19—23 kg reines Re-



forcin, während die theoretische Ausbeute 48·8 kg betragen würde.

Es sei bemerkt, daß die von Mühlhäuser gemachten Angaben über die zu verwendenden Gewichtsmengen der Substanzen von den theoretischen Anforderungen sehr stark abweichen. 60 kg Benzol brauchen 75·4 absolute Schwefelsäure, wobei 121·5 kg Benzolmonosulfonsäure entstehen. Nach Mühlhäuser sind 300 kg Säure von 97 % = 290 kg absolute Säure nötig; bleibt also ein Säureüberschuß von 214·6 kg. Zur Umwandlung von 121·5  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HSO}_3$  in  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NaSO}_3)_2$  sind 109·2 kg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nötig, — statt 85 kg, wie angeführt. Die fehlenden 24·2 kg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wären äquivalent mit 16·7 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so daß noch 197·9 kg Säure im Ueberschusse bleiben. Diese würden zum Theil beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung von Monobenzolsulfosäure mit Sulfat entweichen; angenommen dies träte nicht ein, so brauchten sie 113·1 kg Kalk ( $\text{CaO}$ ) zur Neutralisation und das Natronsalz zur Umwandlung in's Kalksalz weitere 43·1 kg  $\text{CaO}$ ; es bliebe also immer noch ein Kalküberschuß von 43·8 kg, denn 200 kg Kalk sollen verwendet werden. Dieser Ueberschuß wäre vielleicht auf fremde Beimischungen des Kalkes zu verrechnen; aber selbst wenn man ihn ganz außer Acht lassen wollte, verlangten doch die gebildeten 212·4 kg des Kalksalzes zur Umwandlung in's Natronsalz 81·6 kg calcinirte Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), während Mühlhäuser nur 6—10 kg angiebt. Endlich würden 125 kg benzoldisulfonsaures Natrium zur Umwandlung in Resorcin 70·9 kg reines Aeknatron brauchen (statt 250 kg, wie oben angeführt).

Die Reaktionen des Resorcins<sup>1)</sup> gleichen in mancher Hinsicht denen der Salicylsäure, wie des Phenols. So geben die Lösungen aller drei Körper mit Eisenchloridlösung eine blauviolette Färbung. Nach L. von Stallic geht bei Phenol (Carbolsäure) und Resorcin die Violettfärbung in Gelbgrün über, sobald man einen Tropfen Milchsäure zusetzt, während Salicylsäurelösung auch dann noch ihre Violettfärbung behält. F. Bodde giebt an, daß alkoholische Resorcinslösung durch Natriumhypochlorit violett, dann gelb gefärbt wird, was Phenol und Salicylsäure nicht thun. Macht man die Reaktion bei Gegen-

1) Chemil. Ztg. 13. 1889. Rep. S. 46. 199.

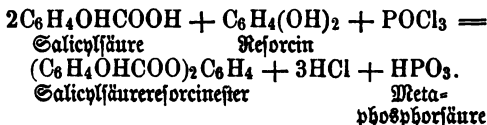
wart von Ammoniak, so ist die Färbung erst rothviolett, dann dunkelgrün; bei Salicyl- und Benzoesäure bleibt die Färbung aus, bei Carbonsäure ist sie grünlichblau.

Abkömmlinge des Resorcins sind zahlreich zu technischer Verwendung und Bedeutung gelangt. Es sei hier an die Resorcinfarbstoffe erinnert, von denen Resorcinphthalenanhydrid oder Fluorescein, das Tetrabromfluorescein oder Eosin, das Tropäolin O oder R, das Resorcindisazobenzol, =disazotoluol und =disazobenzoltoluol (siehe bez. der vier letzten Farbstoffe Jahrb. 20. 1884 S. 386, 390), endlich das Resorcingrün und Resorcin schwarz von Durand und Huguenin zu nennen sind. Aber auch sonst sind interessante und wichtige Derivate erhalten worden, von denen im folgenden einige erst in neuester Zeit (1888—1890) dargestellte Erwähnung finden sollen.

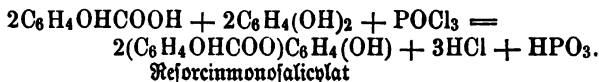
Läßt man auf Gemische von Salicylsäure ( $C_6H_4OHCOOH$  Drybenzoesäure) Phosphorox- und -pentachlorid einwirken, so entstehen die sog. Salole, z. B. das eigentliche Salol  $C_6H_4OHCOOC_6H_5$ . Es sind dies also Salicylsäureester. Dieselben wurden zuerst von M. Nendzi und F. v. Heyden hergestellt. (D. R.-P. 38973) und weiter auch von der chemischen Fabrik, vormals Hofmann und Schötenack, in Ludwigshafen fabricirt (D. R.-P. 39184). Das Salol schmilzt nach H. Edenroth bei  $43^\circ$  und hat nach J. Levinstein u. A. eine große Zukunft als Ersatz für salicylsäures Natrium (z. B. bei Gelenkrheumatismen u. s. w.), als Antipyretikum (Mittel gegen Fieber) und Antiseptikum.<sup>1)</sup> Es wird sich in einem späteren Jahrgange Gelegenheit finden, mehr darüber zu sagen; hier beschränken wir uns auf die Besprechung des Resorcin = salols. Neuerdings haben Nendzi und v. Heyden gefunden, daß man bei Herstellung der Salole auch an Stelle von  $POCl_3$  oder  $PCl_5$  das Phosphortrichlorid  $PCl_3$ , des Schwefeloxychlorid  $SO_2Cl_2$ , endlich saure Sulfate der Alkalien verwenden kann (D. R.-P. 437131). Die Wirkung aller dieser Mittel ist eine wasserentziehende; jedoch läßt sich nicht jedes wasserentziehende Mittel verwenden, da manche keine Ester, sondern Ketone liefern. Ein Resorcindisalicolat läßt sich darstellen, indem man

1) Wagner's Jahrb. 33. 1887. S. 707. Zeitschr. f. angew. Chemie 1888. S. 422.

1 Mol. Resorcin mit 2 Mol. Salicylsäure verschmilzt und hierauf Phosphorychlorid bei ungefähr 120° zur Einwirkung bringt. Das Produkt erstarrt glasig und läßt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen. Die Reaction wäre wie folgt zu formuliren:

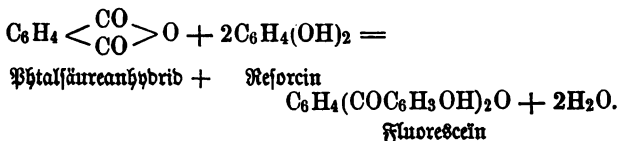


Dieser Ester schmilzt bei 111°. Dagegen gewinnt man Resorcinmonosalicylat, indem man 1 Mol. Resorcin und 1 Mol. Salicylsäure in Toluol auflöst und die Lösung mit Phosphorychlorid erwärmt:



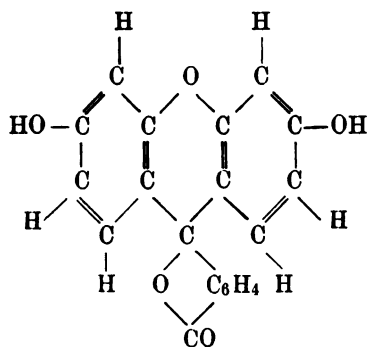
Das entstehende Salol ist noch mit dem Disalicylat verunreinigt und muß durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Toluol gereinigt werden. Es schmilzt bei 141°. — Einen Phenylresorcincarbonsäureester  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ , der bei 146° schmilzt, erhält man durch Wechselwirkung von Resorcincarbonsäure, Phenol und Phosphorychlorid.

Das Fluorescein entsteht bekanntlich bei Erhitzung von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin auf 200°:



Es bildet ein gelbrothes Pulver, welches sich in Alkalien und kohlensauern Alkalien mit rother Farbe leicht löst. Die verdünnte Lösung besitzt schöne gelbgrüne Fluorescenz, welche der Verbindung den Namen verliehen hat. — Die Constitution des Fluorescein ist nach R. Meyer und D. Doppel<sup>1)</sup> durch folgende Formel wiederzugeben:

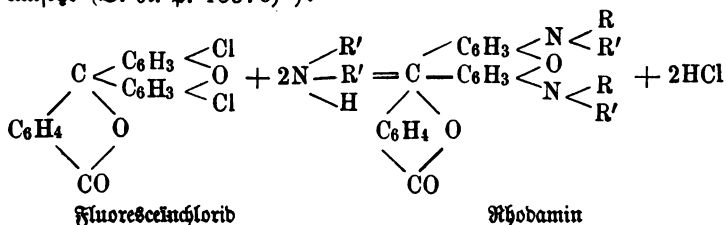
1) Berl. Ber. 21. 1888. S. 3376.



Zu dieser Formel sind die genannten Autoren geführt worden, weil Fluorescein bei 8 stündigem Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 180—200° einen basischen Körper  $C_{20}H_{15}N_3O_2$  liefert, der Wollfärbung direkt gelb färbt und in welchem wenigstens eine Amidgruppe (wahrscheinlich deren 2) enthalten ist; das salz-

saure Salz wird nämlich durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt. Unter der Voraussetzung, daß es gelingt, die genannte basische Verbindung in ein symmetrisches Diamidophenylacridin überzuführen, käme dem Fluorescein obige Konstitutionsformel zu.

Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluorescein entsteht ein Fluoresceinchlorid, welches nach Angabe der Farbwerke von Meister, Lucius und Brüning beim Erhitzen mit sekundären Aminen sich nach folgender Gleichung umsetzt (D. R.-P. 48376) <sup>1)</sup>:



Verwendet man als sekundäres Amin das Diäthylamin  $N(C_2H_5)_2H$ , so erhält man eine Verbindung  $C_{20}H_{27}O_3$   $[N(C_2H_5)_2]_2$ , welche Rhodamin genannt wird. Zu ihrer Darstellung bringt man 5 Thl. Fluoresceinchlorid, 4 Thl. salzsaures Diäthylamin, 5 Thl. kristallisiertes essigsaures Natrium und 8 Thl. Alkohol in einen Autoclaven und erhitzt 12 Stunden lang

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889. S. 465. 529.

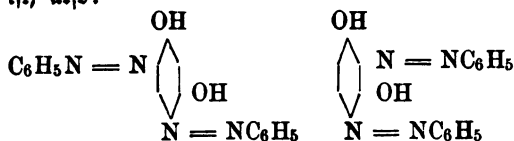
auf 200—220°. Das Reaktionsprodukt wird in Alkohol gelöst, dem man 10% concentrirter Salzsäure zugefugt hat, und 5 Stunden lang am Rückflusfkühler gelocht. Der Rückstand wird hierauf noch mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und dann durch Zusatz von Kochsalz zur Lösung des Rhodamin ausgefällt. Das Rhodamin ist ein rother Farbstoff. — Dieselbe Firma hat weiter auch ein Fluoresceinchloridimid  $C_{20}H_{11}Cl_2NO_2$  dargestellt (D. R.-P. 48980), welches durch Einwirkung von Ammoniak auf das Fluoresceinchlorid entsteht. Man verwendet concentrirte wässrige Ammoniaklösungen und erhitzt auf 190—200°, worauf man das Reaktionsprodukt aus Benzol umkrystallisirt. Wird diese Verbindung mit Aminen und Chlorzink zusammengesmolzen, so entstehen rothviolette bis blauviolette Farbstoffe. Man nimmt z. B. 7,4 Thl. Imidverbindung, 6 Thl.  $\beta$ -Naphthylamin und 6 Thl. Chlorzink und erhitzt 2 Stunden lang auf 260°. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und in Spiritus gelöst. Alsdann gießt man in Wasser ein, wobei der Farbstoff sich ausscheidet.

Wird Fluorescein mit Brom behandelt, so entsteht das Tetrobromfluorescein oder Eosin  $C_{20}H_6Br_4O_5$ , welches aus Weingeist in fleischfarbenen Krystallen krystallisirt und dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von etwas Alkali eine schöne gelbgrüne Fluorescenz erlangt. Das Eosin ist eine starke zweibasische Säure, welche schön krystallisirende Salze liefert, z. B.  $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$ , das Kaliumsalz, welches ein geschätzter Farbstoff für Seide und Wolle ist. Das Silbersalz des Eosins  $C_{20}H_6Br_4O_5Ag_2$  hat in der Photographie zur Bereitung der orthochromatischen Platten eine große Bedeutung gewonnen<sup>1)</sup>.

Endlich haben Azoverbindungen des Resorcins vielfach Anwendung als Farbstoffe gefunden. Ohne auf die schon länger bekannten derartigen Körper einzugehen (vergl. oben), sollen nur die neuesten Patente eine kurze Erwähnung finden. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin hat gefunden, daß die  $\alpha$ -Naphtholdisulfonsäure mit Tetrazobiphenyl oder Tetrazobitolyl Zwischenprodukte bildet,

1) Chemil. Ztg. 13. 1889. Rep. S. 100.

welche zur weiteren Vereinigung mit Aminen oder Phenolen befähigt sind.<sup>1)</sup> Auf 18·4 kg Benzidin oder 21·4 kg Orthotolidin und 34·8 kg  $\alpha$ -Naphtholdisulfonsäure, welche zur Herstellung des Zwischenprodukts benutzt werden, nimmt man z. B. 11 kg Resorcin in alkalischer Lösung und erhält einen braunvioletten Farbstoff, welcher Baumwolle im Seifenbade direkt färbt (D. R.-P. 40571, 40954, 43493, 45342). — E. v. Kostanecki hat über Azo- und Diazo-resorcinverbindungen berichtet.<sup>2)</sup> Wird eine alkalische Lösung von 1 Mol. Phenylazoresorcin mit 1 Mol. salpetrigsaurem Natrium versetzt, so fällt ein neuer Farbstoff, das Nitrosophenylazoresorcin  $C_{12}H_9N_3O_3$  aus, den man auf Wolle und Seide, sowie mit Hilfe eines Morbants auch auf Baumwolle ausfärben kann. — Falls man 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf 1 Mol. Resorcin in stark alkalischer Lösung einwirken läßt, so entstehen Disazokörper. Dieselben gehören zu der von Wallach entdeckten Farbstoffreihe, über welche bereits berichtet wurde (Jahrb. 20. 1884. S. 373). Läßt man aber umgekehrt die Diazobenzolchloridlösung in wässrige Resorcinlösung bei Gegenwart von Soda oder essigsaurem Natrium einfließen, so bilden sich Disazoderivate, die von den erst erwähnten verschieden sind. Man darf behaupten, daß die Stellung der substituierenden Gruppen im ersten Falle symmetrisch, im zweiten benachbart ist, also:



Wallach's Disazokörper      Kostanecki's Disazokörper  
 — ( $\alpha$ -Phenylbisazoresorcin). — ( $\beta$ -Phenylbisazoresorcin).

Die beizenfärbenden Nitrosophenole zeichnen sich durch große Echtheit der mit ihnen erzielten Färbungen aus; bisher wurde aber nur Dinitrosoreforcin in der Färberei im größeren Maßstabe verwendet. Das Nitrosophenylazoresorcin  $C_6H_5N_2C_6H_2(ONOH)OH$  krystallisirt in glänzend

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888. S. 408. 639.

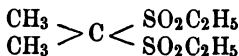
2) Chemil. Ztg. 12. 1888. S. 1556. — Berl. Ber. 21. 1888. S. 3109. 3114.

bräunlichrothen Blättchen, welche bei  $168^{\circ}$  verpuffen, sich im Wasser nur wenig, dagegen leicht in Benzol und noch leichter in Chloroform lösen und in Aether sehr schwer löslich sind. In Alkali löst sich der Farbstoff mit braungelber, in conc. Schwefelsäure mit olivengrüner Farbe. Mit Eisenbeize liefert er eine intensiv olivengrüne Färbung. Das Nitrosopseudocumylazoresorcin  $C_6H_2(CH_3)_3N_2C_6H_2(ONOH)OH$  ist eine in analoger Weise wie der vorige Farbstoff erhaltene Verbindung (1 Mol. Pseudocumylazoresorcin in Alkali gelöst, 1 Mol.  $NaNO_2$  hinzugesetzt, das Gemisch in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, filtrirt, ausgewaschen, getrocknet, aus Chloroform umkrystallisirt). Sie bildet braune Blättchen, welche sich über  $190^{\circ}$  zersetzen und in Alkalien mit bräunlichgelber, in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe lösen.

b. Kostonedi hat noch eine ganze Reihe von nitrosirten Resorcinazofarbstoffen hergestellt (D. R. P. 46479) <sup>1)</sup>, welche die färbenden Eigenschaften sowohl der Azofarbstoffe, wie der Nitrosophenole besitzen. Das Färben kann bei Wolle mit oder ohne Beizung geschehen, während bei Baumwolle Chrom- oder Eisenbeize nöthig ist. Nitrosophenyl- und Toluidinazoresorcine liefern mit Eisenbeize olivengrüne, fast schwarze und mit Chrombeize braune Töne. Nitrosirte Naphthionsäureazoresorcine geben auf ungebeizter Wolle braune, mit Chrombeize dunkelbraune und mit Eisenbeize olivengrüne bis schwarze Ausfärbungen. Die gefärbte Wolle ist waschecht, gefärbte Baumwolle nur dann, wenn die betreffenden Farbstoffe keine Sulfogruppe enthalten.

### Sulfonal.

Das Sulfonal ist ein neuerdings von vielen Seiten empfohlenes und medicinisch verwendetes Schlafmittel. Es wurde zuerst von E. Baumann durch Oxydation der Verbindung von Aethylmerkaptan  $C_2H_5SH$  mit Aceton  $CH_3COCH_3$  dargestellt und ist Diäthylsulfondimethylmethan  $C(CH_3)_2(SO_2C_2H_5)_2 =$



1) Ztschr. f. angew. Chemie 1889. S. 144.

Seine schlafserzeugende Wirkung wurde aber erst 1888 von *Rast* gefunden.<sup>1)</sup> Nach den Angaben von *B. Fischer* bildet das Sulfonal farblose, schwere prismatische Krystalle, welche bei 130—131° schmelzen, in 18—20 Th. siedendem und etwa 100 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich sind. Nach *P. Scholvin*, dessen Angaben von *E. Baumann* bestätigt werden<sup>2)</sup>, schmilzt dagegen Sulfonal bei 125—126° und bildet nach einmaligem Umkrystallisiren aus conc. Salzsäure glasbelle, durchsichtige Krystalle. Es löst sich in 15 Th. siedenden Wassers, 500 Th. Wasser von 15°, 133 Th. Aether und 65 Th. Alkohol von 15°. Das Sulfonal muß völlig geruchlos sein; es darf nach *Robbe* auch dann keinerlei Geruch entwickeln, wenn man es mit der 10—20 fachen Gewichtsmenge Wasser im Reagensglase kocht.

Was die Darstellung des Sulfonals betrifft, so ist darüber folgendes zu bemerken. Die erste Fabrik, die es bereitete, ist die von *L. D. Niedel* in Berlin; alsdann nahmen die Farbfabriken vormalig *J. Bayer & Co.* in Elberfeld die Fabrikation auf, denen sich andere angeschlossen. Der Preis pro 1 kg beträgt 90—95 M. Die ältere, von *E. Baumann* herrührende Darstellungsweise<sup>3)</sup> geht von der Condensation der Merkaptane (Sulphydrate) und Ketone aus, wobei Merkaptole entstehen; letztere werden dann durch Oxydation in Disulfone übergeführt. Das Aethylmerkaptol des Acetons entsteht z. B. beim Einleiten von trockenem Chlornasserstoffgas in die Mischung aus 1 Th. Aceton mit 2 Th. Aethylmerkaptan. Die Flüssigkeit erhitzt sich hierbei und wird durch Ausscheidung von Wasser getrübt. Das Merkaptol muß mit Wasser und Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet werden, worauf es eine nicht unangenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellt, die bei 80° zu sieden beginnt, aber bei der Destillation eine Zersetzung erfährt. Das Merkaptol wird alsdann mit fünfprocentiger Lösung von übermangansaurem Calcium geschüttelt, wobei man von Zeit zu Zeit einige Tropfen Essig- oder Schwefelsäure hinzufügt. Sobald die Lösung von

1) Chem. Centralbl. 60. 2. 1889. S. 472. — Chemil.-Ztg. 12. 1888. Rep. S. 133.

2) Chemil. Ztg. 12. 1888. Rep. S. 167. 344.

3) Berl. Ber. 18. 1885. S. 883. 887. — 19. 1886. S. 2808.



$\text{KMnO}_4$  nicht mehr entfärbt wird, erwärmt man die Flüssigkeit und filtrirt heiß; das Filtrat concentrirt man auf die Hälfte seines Volumens, worauf sich in der Kälte die Hauptmasse des Diäthylsulfondimethylmethans ausscheidet. Man reinigt das Präparat durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Gleichungen der beiden chemischen Prozesse sind die folgenden:  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + 4\text{O} = \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Die Merkaptane besitzen aber bekanntlich einen furchtbar unangenehmen Geruch, was die formulirte Darstellungsweise unzuträglich erscheinen läßt. Nach den Farbenfabriken, vormalig F. Bayer & Co., läßt sich mit größerem Vortheil eine andere Reaction benutzen (D. R.-P. 46333) <sup>1)</sup>. Werden althylunterschwefligsaure (althylthioschwefelsaure) Salze in Gegenwart von Aceton mit Salzsäure zusammengebracht, so entstehen saure Sulfite und Merkaptane; die letzteren vereinigen sich aber sofort zu dem weniger stark und unangenehm riechenden Merkaptolen. Für Sulfonal verfährt man nun so, daß man 26 kg aethylunterschwefligsaures Natron (aus Aethylchlorid oder Aethylbromid + wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{NaC}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaCl}$ ) mit 5 kg Aceton und 50 kg alkoholischer Salzsäure versetzt und einige Stunden stehen läßt oder im geschlossenen Kessel mäßig erhitzt. Man erhält etwa 70% von der theoretischen Ausbeute an Merkaptol. Die zugehörige Reaktionsgleichung ist vielleicht:  $2\text{NaC}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\text{HCl} = \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaHSO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}$ . Die alkoholische Lösung wird dann so lange mit Wasser versetzt, bis sich alles Merkaptol als ölige Flüssigkeit abgeschieden hat. Dieses Del wird mit Hilfe von übermanganisaurem Kalium zu dem Sulfonal oxydirt:  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + 4\text{O} = \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Die erzielte Ausbeute soll sehr günstig sein.

Von Reactionen des Sulfonals sind die folgenden zu erwähnen. <sup>2)</sup> Nach G. Vulpinus ist Sulfonal gegen chemische Agentien sehr widerstandsfähig; zu seinem Nachweise kann aber das Auftreten des Merkaptangeruchs beim Erhitzen von Sulfonal mit Cyankalium dienen. Der Schmelzrückstand

1) Ztschrft. f. angew. Chemie 1889. S. 81.

2) Chemil.-Ztg. 12. 1888. Rep. S. 133. 177. 202. 233. — 19. 1889. Rep. S. 289. — Chem. Centralbl. 60. 1. 1889. S. 393.

giebt mit Eisenchloridlösung die Rhodanreaktion (blutrothe Färbung der Lösung). Statt mit Cyanalium zu schmelzen, empfiehlt E. Ritters, das geschmolzene Sulfonal mit etwas Pyrogallussäure zu versetzen, worauf ebenfalls Mercaptandämpfe sich entwickeln. Noch einfacher erreicht man dasselbe Ziel, wenn man nach C. Schwarz zerriebenes Sulfonal mit Kohlenpulver erhitzt; gleichzeitig entwickeln sich hierbei Ameisen-, Essig- und schweflige Säure, welche feuchtes blaues Lackmuspapier röthen. Hat man lange genug erhitzt, so giebt die Schmelze in kalter Lösung mit Nitroprussidnatrium Violettfärbung, weil sie Schwefelnatrium enthält. Nach H. Wefers-Bettini liefert ein Körnchen Sulfonal beim starken Erhitzen mit Eisenpulver knoblauchartigen Geruch; der Rückstand entwickelt auf Zusatz von Säure Schwefelwasserstoff. Unger endlich schmilzt gleiche Theile von Sulfonal und Milchsäure zusammen, wobei sich ein schwacher Buttersäuregeruch bemerklich macht; der Rückstand giebt mit Wasser eine weiße, beim Erwärmen sich lösende Ausscheidung. Carbonsäure und Sulfonal lösen sich klar unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Abspaltung eines sauren Körpers.

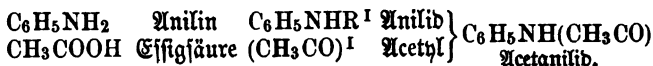
Die Wirkung des Sulfonals<sup>1)</sup> ist, wie bereits erwähnt, die eines Schlafmittels. Nach P. Guttmann, dem Director des städtischen Krankenhauses in Moabit-Berlin, bewirken Dosen von 1—2 g Sulfonal einen stundenlang andauernden, ruhigen und festen Schlaf. Unangenehme Nebenwirkungen sind nicht beobachtet worden; Appetit, Verdauung, Athmung und Herzthätigkeit bleiben unberührt, wie das Sulfonal auch keine Rauschzustände herbeiführt. Nach E. Baumann wird das Sulfonal im Körper in lösliche, ziemlich beständige Schwefelverbindungen übergeführt, deren Ausscheidung aus dem Körper nur langsam erfolgt. Nach Funaioli und Raimondi wirkt Sulfonal stärker als Chloral, Paraldehyd, Amylenhydrat, Urethan und andre ähnliche Stoffe, welche als Hypnotika verwendet werden. Die Maximaldosis bei Frauen ist 2, bei Männern 4 g. Die Wirkung beginnt 1 bis 2 Stunden nach dem Einnehmen, erfolgt jedoch nur am 2. oder 3. Tage sicher; der erzeugte

1) Chemiz.-Ztg. 12. 1888. S. 831. 945. — Chem. Centralbl. 60. 1. 1889. S. 29. 226. 615.

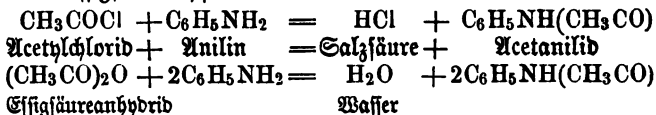
Schlaf hält 6—9 Stunden an. Die tödtliche Dosis von Sulfonal beträgt nach Fröhner bei Pferden und Rindern 150—200 g, bei Hunden noch mehr. Ein Theil des Sulfonals wird bei größeren Mengen, die eingegeben wurden, im Harn ausgeschieden, der größere Theil aber zu Sulfosäuren zerfällt.

### Antifebrin.

Das Antifebrin ist seiner chemischen Natur nach Acetanilid, mit welchem Namen es neuerdings auch vielfach belegt wird. Anilide entstehen, wenn Wasserstoff der Amidogruppe des Anilins durch Säureradikale vertreten wird, namentlich bei der Einwirkung von Anilin auf Ester, Anhydride und Chloride der Säuren, wie auch beim Erhitzen von Anilinsalzen. Der Zusammenhang zwischen Anilin und Acetanilid wird durch folgende Formel klar:



Das Acetanilid ist zuerst von Gerhardt dargestellt worden, und zwar durch Wechselwirkung zwischen Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und Anilin:



Die bequemere Darstellungsweise rührt von Williams her, nach welcher man Anilin ein bis zwei Tage am Rückflüßkühler mit Eisessig kocht und dann das Acetanilid (Siedepunkt 295°) durch fractionirte Destillation isolirt, worauf es durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wird.

Das Acetanilid ist in Weingeist (3·5 Thl.), Aether und Benzol ziemlich leicht löslich, im Wasser dagegen schwer. Es bildet rhombische Tafeln, die bei 110—114°, nach andrer Angabe bei 122—123° schmelzen und bei 295° sieden. Seiner chemischen Natur nach ist es noch basisch; es bildet z. B. ein Chlorhydrat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3\text{CO})\text{HCl}$  (salzsaures Acetanilid), worin der Stickstoff natürlich fünfwerthig anzunehmen ist. Interessant ist, daß der Wasserstoff, welcher aus der Amido-

gruppe  $(\text{NH}_2)^1$  im Acetanilid noch übrig geblieben ist, durch Metalle ersetzt werden kann, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNa}(\text{CH}_3\text{CO})$ , Natriumacetanilid. Beim Erhitzen von Acetanilid mit Zinkchlorid auf  $250-260^\circ$  entsteht ein schöner gelber Farbstoff  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HCl}$ , das salzsaure Flavanilin (vergl. Jahrb. 23. 1887. S. 388).

Neuerdings wurde, hauptsächlich durch E. Cahn und B. Sepp<sup>1)</sup>, gefunden, daß Acetanilid ein vorzügliches Antipyreticum, d. h. Mittel gegen Fieber, ist, weshalb ihm der Name Antifebrin beigelegt wurde. Es sind in Folge dieser neuen Verwendung Eigenschaften und Reaktionen des Acetanilids<sup>2)</sup> von neuem sehr genau studirt worden, insbesondere im Hinblick darauf, daß Antifebrin vielfach zur Verfälschung des ähnlich wirkenden, aber theureren Phenacetins (siehe S. 365 f.) benutzt wurde. Nach E. Ritsert schmilzt absolut reines, bei  $105^\circ$  getrocknetes Antifebrin genau bei  $114^\circ$ . Es lösen sich 0.1 g davon zunächst völlig klar in 1 ccm starker Salzsäure, scheiden sich aber nach einigen Augenblicken als salzsaures Salz fast vollständig wieder aus. Giebt man nun einen Tropfen Salpetersäure zu, so muß die Mischung farblos bleiben. Kocht man dagegen 0.1 g Antifebrin mit 2 ccm conc. Salzsäure mehrmals auf und setzt nach dem Erkalten 1—2 Tropfen Chlorwasser zu, so tritt eine kornblumenblaue, später wieder verschwindende Färbung auf. Die wässrige Antifebrinlösung muß neutral reagieren; wird sie zum Sieden erhitzt, so erzeugt Eisenchlorid eine dunkelrothbraune Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäure verschwindet. Die kochende Lösung von 1 g Antifebrin in 30 g Wasser wird durch eine 0.1 procentige Chamäleonlösung ( $\text{KMnO}_4$ ) rosa gefärbt, welche Färbung 5 Minuten lang bestehen bleibt, ebenso bei nochmaligen Aufkochen nicht in Gelb umschlägt. Endlich verbrennt Acetanilid auf dem Platinblech ohne Rückstand. Eine sehr scharfe Reaction auf Antifebrin besteht nach B. Della Cella darin, daß man dasselbe mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd auflöst und dann 2—3 Tropfen Schwefelsäure von  $66^\circ\text{B}$  hinzufügt, worauf intensiv blutrothe Färbung eintritt. Th. Selzer

1) Chem. Centralbl. (3) 18. 1887. S. 248.

2) Chemil.-Ztg. 11. 1887. Rep. S. 130. — 12. 1888. Rep. S. 193. — 13. 1889. Rep. S. 10.—14. 1890. Rep. S. 173.

empfiehlt 0.1 g Acetanilid in 2 com Salzsäure zu lösen und dann wenig Chlorkalklösung darüber zu schichten. Es entsteht eine milchige Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet; nach einigem Stehen scheiden sich aber weiße, seidenglänzende Nadeln ab. Die Kristalle schmelzen bei 165°. Endlich sei der von Denigès angeführten Reaktion gedacht, welche freilich für alle Anilide gilt. Man kocht nämlich eine sehr geringe Menge von Antifebrin mit einer alkoholischen Lösung von unterbromigsaurem Natrium, wobei ein deutlicher Geruch nach Cyanmethylen auftritt und ein gelbrother Niederschlag entsteht. Ueber die Reaktionen, welche eine Unterscheidung vom Phenacetin gestatten, soll bei Besprechung des letzteren berichtet werden.

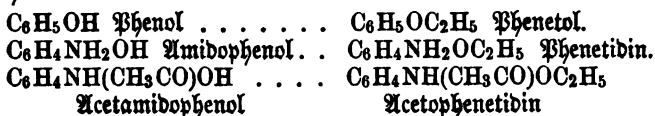
Die Wirkung des Antifebrins<sup>1)</sup> übertrifft nach C. Cahn und P. Hepp diejenige des Antipyrins beträchtlich, so daß 0.25 g Acetanilid etwa 1 g Antipyrin entsprechen. Selbst in großen Dosen und direkt in die Venen eingeführt ruft Antifebrin kein Sinken des Blutdrucks hervor. Sonach ist Antifebrin ein sicheres und starkes Mittel gegen Fieber, welches schon in kleinen Mengen wirksam ist und von unangenehmen Nebenwirkungen im allgemeinen nicht begleitet wird. R. S. Chittenden und H. E. Taylor stellten bezüglich der Antifebrinwirkung im gesunden Körper Versuche an und gaben einem gesunden Manne innerhalb 9 Tagen 13.3 g Acetanilid ein. Unangenehme Symptome wurden nicht beobachtet; doch stellte sich eine deutliche Bleifärbung des Gesichts, entschiedene Bläue der Lippen und leichte Dunkelfärbung der Haut über den Hochbeinen ein. Eine leichte Vermehrung der Harnstoffausscheidung deutete auf vermehrten Eiweißumsatz hin, während als charakteristische Einwirkung des Antifebrins die Verminderung in der Ausscheidung von Harnsäure zu bezeichnen war. Nach M. Jaffe und P. Hilbert wurde das Antifebrin von Hunden zum größten Theile als Orthoorycarbanil (Carbanil-Phenylcarbimid oder Isocyanäurephenylester  $\text{CONC}_6\text{H}_5$ ), zum kleineren Theile als Paraamidophenol ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{OH}$ ) ausgeschieden; beide Verbindungen waren an Glycuronsäure ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ ) oder Schwefelsäure gebunden. Bei Kaninchen fand dagegen die Hauptabscheidung

1) Chem. Centralbl. 60. 1. 1889. S. 231. 607. — Chemil.-Ztg. 12. 1888. Rep. S. 108. 324.

in Form von Paraamidophenol statt. Wie man sieht, wird die Acetylgruppe im letzteren Falle gänzlich zerstört. R. A. S. Mörrner fand dagegen bei Versuchen am Menschen, daß ein Theil des Antifebrins zu Acetylparaamidophenol  $C_6H_4NH(CH_3CO)OH$  oxydirt und als eine Aetherschwefelsäure abgeschieden wird; daneben wird wahrscheinlich noch ein der Aetherschwefelsäure entsprechendes Glucosäurederivat gebildet, vermuthlich sogar in größeren Mengen. M. J. Schröder scheint anzunehmen, daß aus Antifebrin im Körper das giftige Anilin abgespalten wird, was allerdings nicht für seine Verwendung sprechen würde.

### Phenacetin.

Das Phenacetin ist der Aethyläther des Acetylparaamidophenols oder Paraacetophenetidin. Seine Constitution und chemische Stellung geht aus folgenden Formeln hervor:



Das letztere kann als Ortho-, Meta- und Paraverbindung existiren; die Paraverbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)OC_2H_5 \\ (4)NH(CH_3CO) \end{smallmatrix}$  ist das Phenacetin.

Das Phenacetin wird nach E. Ritfert in folgender Weise dargestellt. 1) Man äthylirt zunächst Paranitrophenol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)OH \\ (4)NO_2 \end{smallmatrix}$  und erhält hierdurch Paranitrophenetol  $C_6H_4NO_2OC_2H_5$ . Dieses wird alsdann mit Zinn und Salzsäure, also durch nascenten Wasserstoff, reducirt, wobei Amidophenetol oder Phenetidin  $C_6H_4NH_2OC_2H_5$  sich bildet. Durch Einwirkung von Eisessig auf das letztere entsteht unter Wasserabspaltung des Acetylparaamidophenetol oder Phenacetin  $C_6H_4(NHCH_3CO)OC_2H_5$ . In anderer Weise gelangt J. D. Niedel zum Ziele (D. R.-P. 48543). Derselbe geht vom

1) Chem. Centralbl. (3) 19. 1888. S. 981. — Ztschrft. f. angew. Chemie 1889. S. 463.

Paraamidophenetol  $C_6H_4(1)NH_2(4)OC_2H_5$  aus und läßt darauf salpetrigsaures Natrium und Salzsäure einwirken. Es entsteht die Diazoverbindung  $C_6H_4OC_2H_5N_2HCl$ . Die wässrige Lösung dieser Verbindung wird mit Phenol in alkalischer Lösung vermischt, wobei Aethylbiodiphenylbenzol entsteht:  $C_6H_4OC_2H_5N_2C_6H_4OH$ . Nachdem sich dasselbe abgeschieden hat, wird es in Aethylalkohol gelöst. Die Lösung wird mit Natronhydrat und Bromäthyl versetzt und darauf unter Druck 10 Stunden lang auf  $150^\circ$  erhitzt, wobei symmetrisches Diäthyl-Diphenylbenzol sich bildet:  $C_6H_4OC_2H_5N_2C_6H_4OC_2H_5$ . Man destillirt den Alkohol ab, zieht aus dem Rückstand das Bromnatrium mit Wasser und etwa unangegriffenes Aethylbiodiphenylbenzol mit verdünnter Natronlauge aus und kann das Diäthylbiodiphenylbenzol noch aus Alkohol umkrystallisiren, wobei man es in glänzenden gelben Blättchen erhält, die bei  $156^\circ$  schmelzen und unzerseht sublimiren. Das Diäthylbiodiphenylbenzol wird hierauf durch Zinn und Salzsäure reducirt, wobei Spaltung desselben in 2 Moleküle Paraamidophenetol  $C_6H_4OC_2H_5NH_2$  eintritt, und zwar zunächst des Chlorhydrats von dieser Verbindung. Ist alles gelöst, so macht man alkalisch, um das Phenetidin frei zu erhalten und destillirt es mit überhitzten Wasserdämpfen ab. Der Vortheil dieser Methode liegt darin, daß alles Phenol in Phenetidin übergeführt wird; von letzterem muß freilich immer die Hälfte in den Proceß zurückgegeben werden, während die andre Hälfte in gewöhnlicher Weise zu Phenacetin verarbeitet wird. Bei der älteren Darstellungsweise mußte zuerst Nitrophenol, dann Nitrophenetol bereitet werden, was Verlust an Phenol im Gefolge hatte.

Die Eigenschaften des Phenacetins<sup>1)</sup> sind hauptsächlich an dem von F. Bayer u. Co. in den Handel gebrachten Präparat studirt worden. Nach E. Utescher bildet das Phenacetin kleinblättrige, weiße bis schwach röthliche, geruch- und geschmacklose Krystalle, während es nach E. Mitsert ein weißes glänzendes Krystallpulver darstellt; so ist in der That das in den Apotheken erhältliche Phenacetin beschaffen. Die Kryställchen sind geruch- und geschmacklos; sie rufen nur ein ganz schwaches Brennen auf der Zunge hervor. In kaltem

1) Chem.-Ztg. 12. 1888. Rep. S. 11. — 13. 1889. Rep. S. 254.

Wasser löst sich Phenacetin sehr schwer, in warmem Wasser und Glycerin wenig, dagegen leicht in Alkohol. Es schmilzt bei  $132.5^{\circ}$ . Nach B. Fischer ist 1 Thl. Phenacetin bei  $15^{\circ}$  in rund 1500 Thl. Wasser löslich.

Was die Reaktionen des Phenacetins<sup>1)</sup> anlangt, so muß zunächst darauf hingewiesen werden, daß nach S. Küttle dem Phenacetin von der Darstellung her Orthoacetophenetidin  $C_6H_4(1)OC_2H_5(2)NHCH_3CO$ , ferner Diamidophenole  $C_6H_3(NH_2)_2OH$  und Diamidophenetole  $C_6H_3(NH_2)_2OC_2H_5$  beigemischt sein können. Das Orthoacetophenetidin läßt sich dadurch nachweisen, daß man 15 g Phenacetin mit 25 g verdünnter Salzsäure anhaltend kocht und das entstehende salzsaure Amidophenetol  $C_6H_4OC_2H_5-NH_2HCl$  mit Natronlauge zerlegt. Es scheidet sich Amidophenetol als Del aus, welches abgehoben wird und bei  $242.5^{\circ}$  sieden muß, wenn es reine Paraverbindung ist. Ferner muß Phenacetin nach dem Kochen mit Salzsäure durch Eisenchlorid blutroth gefärbt werden. Diamidverbindungen lassen sich dadurch nachweisen, daß bei ihrer Gegenwart Rothfärbung eintritt, wenn man zu einem aus Chlorkalk und Salzsäure gebildeten Brei Phenacetin zusetzt. E. Utescher empfiehlt als Identitätsreaktion für Phenacetin folgendes Verfahren: 0,5 g Phenacetin werden in 1 ccm Weingeist gelöst, worauf man 2 ccm conc. Schwefelsäure zusetzt und erhitzt. Es tritt der angenehme Geruch nach Essigäther  $CH_3COOC_2H_5$  auf. Gießt man alsdann 10 Tropfen der Mischung in 2 ccm Kalilauge, setzt 5 Tropfen Chloroform zu und bringt zum Sieden, so macht sich der widerwärtige Geruch nach Carbylamin  $CH_3NC$  bemerkbar, ein Beweis für die Gegenwart eines primären Amins. Wird Phenacetin mit Kalilauge gekocht, so entsteht Aethylalkohol, welchen man durch die Jodoformreaktion nachweisen kann. Endlich bildet Phenacetin mit rauchender Salpetersäure eine gelbe Mischung. Sind schon die letzten Reaktionen zur Unterscheidung des Phenacetins vom Antifebrin verwendbar, so hat man doch noch eine ganze Reihe andrer Prüfungen in dieser Richtung mit mehr oder minder gutem Erfolg angewendet. Es sind namentlich die Angaben von E. Schwarz und von E. Ritsert zu

1) Chemik.-Ztg. 14. 1890. Rep. S. 62.



nennen. <sup>1)</sup> Es liefert z. B. Antifebrin beim Kochen mit Natronlauge auf Zusatz von Chloroform den widrigen Geruch nach Phenylcarbamin  $C_6H_5NC$ , während Phenacetin bei gleicher Behandlung einen aromatischen, nicht unangenehmen Geruch zeigt. Kocht man ferner die beiden Antipyretica mit Natronlauge und zieht alsdann mit Aether aus, so liefert der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung auf Zusatz von Wasser, Carbonsäure und Chlorkalk bei Antifebrin eine blaugrüne, durch Salzsäure zwiebelrothe Farbe, während bei Phenacetin eine kirschrothe, durch Salzsäure nicht veränderte Färbung erscheint. Eine salzsaure Lösung von Antifebrin wird durch  $KMnO_4$  grün, eine von Phenacetin erst violett, dann rubinroth gefärbt; ähnlich wirkt auch Chromsäure. Enthält Antifebrin auch nur Spuren von Phenacetin, so wird seine salzsaure, mit dem 10fachen Volumen Wasser verdünnte Lösung durch 3procentige Chromsäurelösung rubinroth gefärbt, während reine Antifebrinlösung gelblich erscheint. Nach M. J. Schröder <sup>2)</sup> findet man Antifebrin in Phenacetin, wenn man 0.5 g Phenacetin mit 5—8 ccm Wasser kocht und nach dem Erkalten abfiltrirt, das Filtrat (welches nur sehr wenig Phenacetin noch gelöst enthält) mit salpetrigsaurem Kalium und verdünnter Salpetersäure, dann mit einer  $N_2O_3$ -haltenden Mercuronitratlösung (Plugge's Reagens) versetzt und kocht. Ist mehr als 2% Antifebrin vorhanden, so tritt rothe Färbung auf. Endlich führt E. Mitsert <sup>3)</sup> als Reaction auf Phenacetin, welche Antifebrin nicht liefert, die Bildung eines citronengelben Farbstoffs an, den man erhält, wenn man Phenacetin in kalter concentrirter Schwefelsäure auflöst, alsdann concentrirte Salpetersäure hinzusetzt und stehen läßt. Der sich ausscheidende Farbstoff ist der Pikrinsäure sehr ähnlich, aber damit nicht identisch.

Die Wirkung des Phenacetins ist die eines Antipyreticum; sie ist sicher und ohne schädliche Nebenerscheinungen. Auch als Antisepticum hat es einen gewissen Werth. Nach Rumpff <sup>4)</sup> wird es bei Erwachsenen zu 0.5, bei Kindern zu 0.2—0.25 g angewendet und bildet in Dosen zu 1 g bei manchen

1) Wagner's Jahresbericht 34. 1888. S. 652. 653.

2) Chem. Centralbl. 60. 1. 1890. S. 231.

3) Ebendas. S. 393.

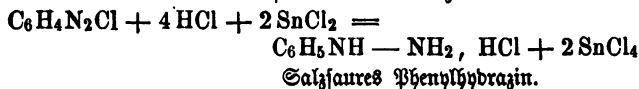
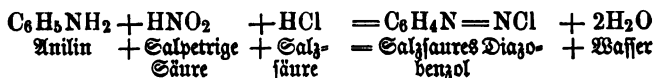
4) Ebendas. (3) 19. 1888. S. 1103.

Leiden ein empfehlenswerthes Antineuralgicum (Mittel gegen Nervenschmerzen). Nach E. Ritsert erfährt das Phenacetin im Körper dieselbe Zerlegung, wie beim Kochen mit Salzsäure, d. h. in Essigsäure und Amidophenetol. Nach M. S. Schröter entstehen außer Phenetidin oder Amidophenetol noch Paraamidophenol.<sup>1)</sup> Jedenfalls sind die Zerlegungsprodukte des Phenacetins nicht giftig, was das Ausbleiben ungünstiger Nebenwirkungen bei seiner medicinischen Verwendung bedingt.

### Antipyrin.

Ueber diesen interessanten Arzneistoff, der hauptsächlich als Antipyreticum Verwendung findet, ist bereits kurz berichtet worden (Jahrb. 22. 1886. S. 380). Da seither über seine chemische Natur verschiedene neue Studien gemacht worden sind, so ist eine ausführlichere Besprechung des Antipyrins wohl angezeigt.

Der Ausgangspunkt zur Darstellung des Antipyrins ist das Phenylhydrazin  $C_6H_5NH-NH_2$ , welches man neuerdings meist nach dem Verfahren von Meher und Pecco<sup>2)</sup> herstellt. Man löst 10 g Anilin in 206 g concentrirter Salzsäure, kühlt gut ab und trägt allmählich eine Lösung von 7.5 g salpetrigsaurem Natrium in 50 g Wasser ein. Hierauf fügt man 45 g Zinnchlorür in 45 g conc. Salzsäure hinzu, vermischt und erhält alsbald einen krystallinischen Brei von salzsaurem Phenylhydrazin:

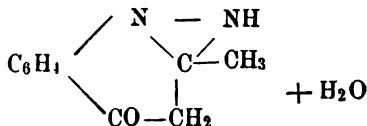
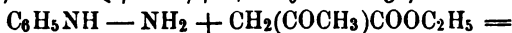


Es werden nun 100 g Phenylhydrazin zu 125 g Acetessigester (Essigäther  $CH_3COOC_2H_5$ ; Acetessigester  $CH_2(CH_3CO)COOC_2H_5$ ) gegeben, wobei sich Wasser abspaltet. Dieses hebt man ab und erwärmt das obige Condensationsprodukt etwa 2 Stunden lang

1) Chemil.-Ztg. 12. 1888. Rep. S. 220. — Chem. Centralbl. 60. 1. 1889. S. 231.

2) Berl. Ber. 16. 1883. S. 2976.

im Wasserbade, bis eine Probe davon beim Erkalten fest wird. Alsdann trägt man die noch warme Masse unter Umrühren in wenig Aether ein, welcher etwas Farbstoff wegnimmt, spült die ausgeschiedene Krystallmasse mit Aether ab und trocknet bei 100°. Bei diesen Arbeiten entsteht zuerst Phenylhydrazinacetessigester, der bei 100° unter Abspaltung von Alkohol in Drymethylchinizin übergeht:



Drymethylchinizin  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .

Das Drymethylchinizin wurde zuerst von B. Knorr <sup>1)</sup> hergestellt und später auch mit den Namen Methylphenylorhyprazol, sowie Methylorhychinizin belegt. Der Name „Chinizin“ soll daran erinnern, daß der Körper in Beziehung

zum Chinolin  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\begin{array}{c} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{N} = \text{CH} \end{array}$  steht. Unter „Pyrazol“ ver-

steht dagegen Knorr <sup>2)</sup> die Muttersubstanz einer Reihe von Verbindungen, welche zuerst bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylacetessigester gewonnen wurden; ihre For-

mel ist  $\begin{array}{c} \diagup \text{N} = \text{CH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$   $\begin{array}{c} | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \diagup \text{N} - \text{CH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$   $\begin{array}{c} | \\ \text{CH} - \text{CH} \end{array}$   $\begin{array}{c} || \\ \text{CH} \end{array}$ . Dieses

Pyrazol hat seinen Namen davon, daß es in Beziehung zum

Pyrrrol  $\begin{array}{c} \diagup \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$   $\begin{array}{c} | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \diagup \text{CH} - \text{CH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$   $\begin{array}{c} | \\ \text{CH} - \text{C} \end{array}$   $\begin{array}{c} || \\ \text{CH} \end{array}$  steht. Das

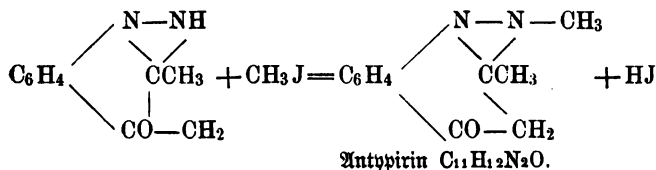
Pyrazol ist übrigens neuerdings von Buchner und dann von L. Albiano <sup>3)</sup> synthetisch dargestellt worden, von letzterem durch Einwirkung von Epichlorhydrin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$  auf Hydrazinhydrat  $\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}$ .

1) Berl. Ber. 16. 1883. S. 2597. — 17. 1884. S. 149. 546. 2032.

2) Ebendas. 18. 1885. S. 310.

3) Ebendas. 23. 1890. S. 1103.

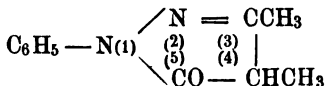
Wird Orthomethylchinizin mit gleichen Theilen Jodmethyl und Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so entsteht das Antipyrin. Man muß die Reaktionsmasse durch Kochen mit schwefliger Säure entfärben, den Alkohol abdestilliren und dann durch Natronlauge das Antipyrin aus seiner Jodwasserstoffverbindung ausscheiden. Durch Ausschütteln mit viel Aether erhält man das Antipyrin in Lösung; beim Abdunsten des Aethers krystallisirt es in glänzenden Blättchen aus. Statt dessen kann man auch mit kauslichem Toluol ausziehen. Die Reaction, welche Antipyrin liefert, läßt sich wie folgt formuliren:



Das Antipyrin ist also Dimethylloghchinizin.

Neuerdings ist eine veränderte Ansicht über die Constitution des Antipyrins durch Anorr selbst zur Geltung gelangt, indem man jetzt in ihm ein oxydirtes Phrazol,

ein sogenanntes Phrazolon  $\begin{array}{c} \diagup \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{NH} \quad | \\ \diagdown \text{N}=\text{CH} \end{array}$  annimmt. Die neuere Benennung des Antipyrins ist demgemäß Phenylbimethylphrazolon und seine Constitutionsformel



Die Darstellung von Phrazolen und Antipyrin ist den Farbwerken, vormal's Meister, Lucius und Brüning, in Höchst am Main patentirt (D. R.-P. 26429. 33536. 40377).<sup>1)</sup> Aequivalente Mengen Acetessigester und symmetrisches Methylphenylhydrazin werden im Oelbade so lange auf  $140^{\circ}$  erhitzt, bis die Wasser- und Alkoholabscheidung beendet

1) Chemil.-Ztg. 9. 1885. S. 1789. — 11. 1887. S. 1126.

ist. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, wobei das Dimethylphenylorpyrazol oder Antipyrin in Lösung geht.

Eigenschaften des Antipyrins.<sup>1)</sup> Das Antipyrin bildet nach Schweißinger ein graues bis weißes voluminöses krystallinisches Pulver, welches bei 113° schmilzt und im Wasser sehr leicht löslich ist. Es giebt mit den meisten für Alkalorde gebrauchten Reagentien Niederschläge. Durch Eisenchloridlösung wird es rothbraun, durch rauchende Salpetersäure grün, in der Hitze hell- bis blutroth gefärbt. Diese Reaktionen sind in der Lösung auszuführen. Nach R. Gruner schmilzt das Antipyrin bei 112° und darf nicht in Blechbüchsen aufbewahrt werden, da es in Berührung mit der Wandung röthlich gelbe Färbung annimmt. Nach B. Jacobian wird alkoholische Antipyrinlösung durch Salpeter- oder Schwefelsäure unter lebhafter Reaction roth gefärbt; auf Zusatz von Wasser entsteht ein grüner Niederschlag. P. Bigier machte die Beobachtung, daß salzsaures Natrium mit der gleichen Menge Antipyrin kein festes Gemisch, sondern eine ölige Verbindung liefert. A. C. Stark erhielt eine grüne Färbung, als er in einem Reagensglas Salpeter, Wasser und einen Ueberschuß von Schwefelsäure vermischt, hierauf aber Antipyrinlösung zugab. Endlich sei erwähnt, daß Antipyrin die Löslichkeit des salzsauren Chinins beträchtlich erhöht.

Nach Arzberger<sup>2)</sup> giebt es vier verschiedene Handelsarten des Antipyrins, nämlich das nach Knorr in den Farbwerken zu Höchst und von der Pariser Anilinfarben-gesellschaft in Creil hergestellte Präparat, weiter das Antipyrin der Baseler Gesellschaft für chemische Industrie und endlich das Analgesin von M. A. Petit Nachfolger in Paris. Das erste und das dritte Präparat sind tadellos, das Fabrikat aus Creil wird im Tageslichte deutlich gelb gefärbt. Das Analgesin ist nach A. Petit identisch mit Antipyrin.

Wirkung des Antipyrins. Das Antipyrin ist, wie schon der Name andeutet, ein Antipyretikum. Die Höchster

1) Chem.-Ztg. 8. 1884. S. 1657. — 12. 1888. Rep. S. 251. — 14. 1890. Rep. S. 179. — Chem. Centralbl. 60. 1. 1889. S. 819. — 2. S. 200. 561.

2) Chemil. Ztg. 14. 1890. Rep. S. 45. — Chem. Centralbl. 60. 1. 1889. S. 734.

Farbwerke haben seiner Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß, wie es scheint, alle diejenigen Verbindung herabsetzend auf die Körpertemperatur wirken, welche Methyl am Stickstoff in reducirten Chinolinderivaten enthalten.<sup>1)</sup> Das Antipyrin ist aber nach G. Sée<sup>2)</sup> auch ein Antineuralgicum, welches selbst da noch wirkt, wo salichsaures Natron versagt. Heftige Migräne soll durch 2 g Antipyrin in 2 Stunden beseitigt, durch Herzkrankheiten bedingte Schmerzen mit Hülfe von 4 — 5 g Antipyrin gehoben werden. Dabei soll keinerlei Störung der Gesundheit eintreten. Derselbe verwendet auch verdünnte wässrige Lösungen von 0.5 g Antipyrin zu Einspritzungen unter die Haut an Stelle von Morphin. Hierbei wird der Schmerz beträchtlich vermindert; gleichzeitig macht sich auch eine Heilkraft des Antipyrins geltend, welche Morphin nicht besitzt. Ferner wird das Antipyrin durch E. Dupuy, wie von E. Ossian-Bonnet als Mittel gegen Seerkrankheit empfohlen.<sup>3)</sup> Man nimmt es zu 1.5 bis 3 g pro Tag; der Erfolg tritt schon nach 10 Minuten ein. Meist genügt eine einmalige Dosis von 1.5 g, jedenfalls das zweimalige Einnehmen dieser Menge innerhalb einer Stunde.

Indessen scheint Antipyrin doch keineswegs so harmlos zu sein, wie man nach den gemachten Angaben anzunehmen geneigt sein könnte.<sup>4)</sup> Nach R. S. Chittenden und S. F. Adams zeigt das Antipyrin einen entschieden hemmenden Einfluß auf den Eiweißumsatz im gesunden Organismus und vermindert die Harnabscheidung. F. Tuzet beobachtete bei einem vierjährigen Knaben, der täglich 1.2 g Antipyrin in je 3 Dosen eingenommen hatte schwere Vergiftungserscheinungen (Somnolenz, Sopor, Acetonurie). Und so sind auch noch andre Stimmen laut geworden, welche zur Vorsicht bei Verwendung von Antipyrin mahnen.

Hypnäl. Wie L. Reuter<sup>5)</sup> fand verflüssigt sich eine Mischung von Antipyrin und Chloralhydrat. Aus der entstehenden Flüssigkeit schieden sich in Alkohol, Aether und Chloro-

1) Chemil.-Ztg. 8. 1884. S. 1187.

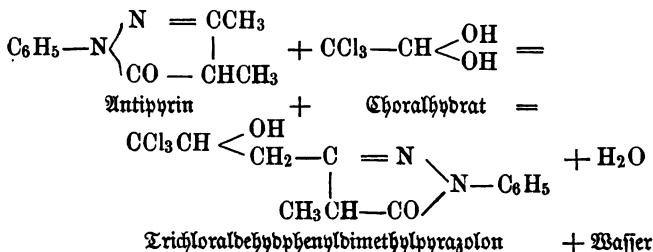
2) Compt. rend. 104. 1887. p. 1085. — 105. 1887. p. 103.

3) Compt. rend. 105. 1887. p. 947. 1028.

4) Chem. Centralbl. 60. 1. S. 607. — 2. S. 150.

5) Chem.-Ztg. 14. 1890. Rep. S. 60. 92.

form nur wenig lösliche Krystalle aus, denen die Zusammensetzung eines Trichloraldehydphenyldimethylpyrazolens zukommt. Leichter erhält man die Verbindung, wenn man Chloralhydrat und Antipyrin auf  $110^{\circ}$  erhitzt und die Masse aus Alkohol umkrystallisiert. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung erklären:



Dieser Körper ist Hypnal getauft worden. Er soll nach G. Bardet<sup>1)</sup> die Eigenschaften des Chlorals und Antipyrins vereinigen, also gleichzeitig schlafzeugend und schmerzstillend wirken. Das Hypnal bildet derbe Krystallblättchen, die nur schwach salzig schmecken und bei  $186-187^{\circ}$  schmelzen. Man giebt es in Dosen zu 1 g, wobei es ruhigen, schmerzlosen Schlaf erzeugt, ohne die Magenschleimhäute zu reizen.

Dem Vorgehen Reuters folgend haben Béhal und Choay<sup>2)</sup> ein Monochloralantipyrin hergestellt indem sie concentrirte Lösungen gleicher Gewichtsmengen Chloral und Antipyrin mischten. Die Verbindung schmilzt bei  $67-68^{\circ}$  und ist im Wasser zu fast 8% löslich. Wird sie im geschmolzenen Zustande erhalten, so scheidet sich Hypnal aus. In ähnlicher Weise ist auch ein Dichloralantipyrin darstellbar, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei  $67-68^{\circ}$  liegen soll, das sich aber zu fast 10% im Wasser löst.

1) Chemiz.-Ztg. 14. 1890. Rep. S. 175.

2) Ebendas. S. 156.

# Nekrolog

für das Jahr 1889.

---

Géza Antal, Professor in der medicinischen Facultät in Budapest, geb. 1846 zu Nagy-Enyed, starb in Budapest 20. Dec.

John Ball, Verfasser eines auf gründlicher Durchforschung der Schweiz beruhenden Alpenführers (Alpine Guide, 1860—65, 3 Bde.), 1855—58 Unterstaatssekretär für die britischen Colonien, starb 71 Jahre alt in London 23. Oct.

L. L. Barsoeb, langjähriger Leiter des chemischen Laboratoriums der Thierarznei- und Landbauhochschule zu Kopenhagen, starb daselbst 74 Jahre alt 29. April.

E. Spencer Bate, ausgezeichnete Crustaceenkenner, der die langschwänzigen Krebse der Challenger-Expedition, sowie die Flohkrebse des Britischen Museums bearbeitet, auch mit Westwood ein Werk über die stielartigen britischen Crustaceen veröffentlicht hat, starb 5. Aug. in Plymouth.

Ferdinand Baumstark, besonders um die Thierchemie verdienter Chemiker, geb. 6. Sept. 1889 in Elbena, starb als Professor in Greifswald 25. Dec.

Joseph Beraz, bekannter Quellenfinder, starb im 46. Lebensjahre in München.

Rev. Myles Joseph Berkeley, hervorragender Mycolog, geb. 1803 zu Biddis, seit 1868 Pfarrer in Sibbertoft, starb daselbst 30. Juli.

Adolf Blomeyer, geb. 1830 zu Frankenhausen bei Kassel, starb 18. December als Professor an der Universität Leipzig und Director des dortigen landwirthschaftlichen Instituts.

F. v. Bodungen, Forstmeister zu Colmar, Verfasser der Schriften „das landwirthschaftliche Wassergesetz“ und „der Walddienst in Elsaß-Lothringen“, geb. 2. Juni 1825 zu Hannöberisch-Münden, starb 15. October in Colmar.

Amédée Boitel, Professor am Agronomischen Institut zu Versailles, Verfasser der „Herbages et prairies naturelles“, starb im Juli.

Sergei Botkin, bedeutender Kliniker in Petersburg, starb 24. December in Mentone 58 Jahre alt.

Bouboze, ursprünglich Mechaniker, seit 1849 Präparator für Physik an der Sorbonne und Pharmaceutischen Schule in Paris, Mit-



arbeiter von Pouillet, Desprez, Foucault, Lissajous, Jamin, Desains, Erfinder verschiedener physikalischer Apparate, angeblich auch eines Verfahrens zum Telegraphiren ohne Leitungsdrähte (1870), starb 74 Jahre alt 25. September in Paris.

Hermann Brehmer, Arzt, Gründer der Heilanstalt für Lungenkranke in Görbersdorf in Schlesien (1854), starb daselbst 23. December.

August Weisky, hervorragender Gynäkolog, geb. 1832 zu Klattau in Böhmen, folgeweise Professor an der chirurgischen Lehranstalt in Salzburg, an den Universitäten Bern (1867), Prag (1874) und Wien (1886), starb in 25. Mai in Wien.

Henry William Bristow, englischer Geolog, geb. 1817, 46 Jahre lang bei der geologischen Landesaufnahme von Großbritannien thätig, starb 14. Juni in London.

Die Jacob Broch, norwegischer Mathematiker, geb. 14. Januar 1818 zu Frederikstad, 1848 Professor an der Kriegsschule, 1850 an der Universität in Christiania, 1859 Mitglied des Storting, eine Zeitlang Marineminister, nachher Vertreter Norwegens auf verschiedenen internationalen Congressen, 1870 Mitglied des Aufsichtsraths des internationalen Maß- und Gewichtsbureaus in Meudon, 1880 Director dieses Instituts, starb 5. Februar in Christiania.

Johannes Broch, Zoolog, bekannt durch seine Reise in den Indischen Archipel, starb 37 Jahre alt in Göttingen 20. Februar, als er eben einen Ruf als Professor nach Dorpat folgen wollte.

Georg Heinrich Rubendey, Mathematiker, seit 1830 am Johanneum in Hamburg thätig, starb daselbst 83 Jahr alt am 7. October.

Victor Buniafowski, Mathematiker, Ehrenpräsident der Petersburger Akademie der Wissenschaften, starb 12. December in Petersburg, 85. Jahr alt.

Gaetano Cacciatores, Astronom, geb. 14. März 1814 in Palermo, 1841 Nachfolger seines Vaters als Director der dortigen Sternwarte, aus dieser Stellung durch die politische Reaction vertrieben, 1849—60 Ingenieur in einer Schwefelgrube, seitdem wieder in seiner früheren Stellung, starb 16. Juli.

Titus Chalubinski, bedeutender Kliniker, 1850—71 Professor an der medicinischen Hochschule in Warschau, seitdem als Arzt thätig, auch Botaniker, Verfasser einer Schrift über die Moose der Tatras (1882), starb 1. December in Warschau.

Michel Eugène Chevreul, Chemiker, geb. 31. August 1786 zu Angers, trat mit 17 Jahren in die chemische Fabrik von Bauquelin in Paris ein, wurde 1810 dessen Präparator, 1813 Professor der Chemie am Lycéeum Charlemagne, später Professor der Farbenchemie an der Gobelins-Manufactur, wo die in seinem „Vericht über das Gesetz des gleichzeitigen Contrastes und über die Zusammenstellung farbiger Gegenstände“ (1829) veröffentlichten Untersuchungen angestellt wurden; außer den Forschungen über die Gesetze der Farbentheorie verdanken wir Chevreul wichtige, für die Gewerbe folgenreiche Entdeckungen über die Fettkörper und die Farbstoffe; auch über die Geschichte der Chemie hat er geschrieben. 1870—79 wirkte er als Professor der Chemie am College de France, worauf er in den Ruhestand trat. Er starb 9. April.

George H. Cooke, ursprünglich Civilingenieur, später als Geolog thätig, geb. 5. Januar 1818 zu Neubraunschweig, starb 2. September.

Ed. Contes = Lacour, Botaniker, auch um den französischen Gartenbau verdient, Director der landwirthschaftlichen Schule zu Roa in Neu-Caledonien, starb in Marseille.

Ernest Cosson, hervorragender Botaniker, geb. 22. Juli 1819 in Paris, starb daselbst 31. December.

Louis Eudob von Crissier, hervorragender Telegrapheningenieur, geb. 1826 zu Crissier in der Schweiz, Generaldirector der schweizerischen Telegraphen, Mitbegründer des Bureau international des administrations télégraphiques (1868), dessen Leitung ihm übertragen wurde, starb 18. October in Bern.

Pater Curley von der Gesellschaft Jesu, seit Begründung der Sternwarte zu Georgetown in den Vereinigten Staaten Director derselben, starb 96 Jahre alt im October.

Carl Czörnig, Freiherr v. Czernhausen, Statistiker, geb. 5. Mai 1804 zu Czernhausen in Böhmen, starb 5. October in Öbrz.

John Call Dalton, Physiolog, starb 12. Februar in New-York 65 Jahr alt.

François Damascino, durch seine Untersuchungen über das Nervensystem bekannter Arzt griechischer Herkunft, geb. 1840 in Paris, starb daselbst Anfang Decembers.

Robert D a m o n, Geolog und Paläontolog, der eine reiche Sammlung fossiler Fische zusammengebracht hat, Verfasser der „Geology of Weymouth and the Isle of Portland“, starb 4. Mai in Weymouth 75 Jahre alt.

Francis Day, anfangs Arzt im britisch-indischen Dienst (1852), später General-Inspector der Indischen Fischerei, seit 1877 in England lebend, Verfasser verschiedener Werke über die indischen und britischen Fische, starb 10. Juli in Kenilworth House in Eheltenham.

Heinrich Ernst Carl v. Dechen, um die geologische Erforschung Rheinland-Westfalens verdienter Geolog, geb. 25 März 1800 in Berlin, 1834 Professor für Bergbaukunde in Berlin, 1841 Berghauptmann in Bonn, 1859 in Berlin im Handelsministerium thätig, 1860—1864 Oberberghauptmann in Bonn, seitdem im Ruhestand, starb 15. Februar in Bonn.

Warren de la Rue, Papierhändler und Kartenfabrikant, berühmt durch seine astrophotographischen Arbeiten, geb. 18. Januar 1815 auf Guernsey, seit 1852 auf einer kleinen Sternwarte zu Canonbury (London) mit Doppelsternbeobachtungen beschäftigt, seit 1857 auf einem größeren eigenen Observatorium zu Cranford thätig, starb 10. April in London.

Carl Deschmann, um Kenntniß der Flora Krain's verdienter Botaniker, Custos am krainischen Landesmuseum in Laibach, starb 11. März.

Gaspard Dollfus, Techniker, Erbauer der großen Eisenbahnbrücke über die Sitter bei St. Gallen, starb zu Montcherand 16. April im 78. Altersjahr.

Ignaz Domeyko, lange Zeit hindurch Professor der Mineralogie und Geologie in Santiago di Chile, geb. 1802 in Wilna, polnischer Flüchtling von 1830, starb 23. Januar.

Franz Cornelius Donders, um die Augenheilkunde verbienter Mediciner, geb. 27. Mai 1818 zu Tilburg in Nordbrabant, seit 1847 Professor an der Universität Utrecht, starb daselbst 24. März.

Paul du Bois-Reymond, Mathematiker, der besonders über partielle Differentialgleichungen, Fourier'sche Reihen und Integrale geschrieben, geb. 2. December 1831 in Berlin, starb 7. August in Freiburg in Br. Vgl. Weber in den „Mathemat. Annalen“, Bd. 35. S. 457.

Adolf Ferdinand Duflos, Chemiker, geb. 2. Februar 1802 zu Artenay bei Orleans, in Torgau erzogen, 1815 in Annaberg Apothekerlehrling, dann in Breslau thätig, später Begründer einer chemischen Fabrik in Breslau, 1842 Privatdocent und hierauf bis 1866 Professor der Chemie und Pharmacie an der dortigen Universität, starb 9. October in Annaberg.

Victor Egger, Chemiker, starb 72 Jahre alt am 16. August als Professor an der Bergbauschule in Stockholm.

v. Eymann, württembergischer Baudirector, der Schöpfer des 1870—1881 durchgeführten Planes, das wasserarme Hochplateau der rauhen Alb auf künstlichen Wege mit fließendem Trink- und Nutzwasser zu versorgen, starb 30. April in Stuttgart.

John Ericsson, berühmter Erfinder, geb. 31. Juli 1803 zu Langbanshyttan in Wermland, trat 1820 in die schwedische Armee, ging aber 1826 nach England, um sich der Mechanik zu widmen, und 1839 nach New-York, wo er 8. März starb. Er gelang es zuerst 1833 eine kalorische Maschine in Gang zu setzen, die er später mehrfach abgeändert hat; 1860 trat er mit einer Hochdruckluftmaschine hervor, 1868 mit einer kleinen Maschine, deren Bewegung durch Luft, die an den direkten Sonnenstrahlen erwärmt war, bewirkt wurde. 1836 ließ er sich eine verbesserte Schiffschraube patentiren. Beim Ausbruche des Secessionskrieges erbaute er den ersten Monitor, der 1862 den „Merrimac“ der Secessionisten zerstörte.

Charles Fajoldt, Optiker, Erfinder einer Maschine zur Feintheilung (bis 4000 Striche auf 1 mm), starb als hoher Siebziger Anfangs Juli zu Albany.

J. G. Fischer, Herpetolog und Ichthyolog, starb in Hamburg 24. Januar.

E. E. Francis, Professor der Chemie am Queens College in Georgetown in British Guyana, vor 1875 auf Trinidad, starb 39 Jahre alt im September.

de Fréminville, französischer Ingenieur, 1852 bis 1872 an der Ecole du génie maritime in Vrest und Paris thätig, dann im Marineministerium beschäftigt und seit 1876 Director der Schiffsbauten in Vrest, auch Professor an der Ecole centrale des arts et manufactures, Verfasser einer von der Pariser Akademie 1878 gekrönten Arbeit über die „Machines à vapeur compound“, starb in Paris Anfangs Februar 69 Jahr alt.

Edmond Fuchs, Bergingenieur, geb. 1. October 1837 im Elßaß, unter Elie de Beaumont an der Herstellung der geologischen Karte von Frankreich thätig, später von der Regierung mehrfach mit Sendungen nach Schweden, Lontin, Chile, Colorado &c. betraut, starb 6. September in Paris.

J. B. Gehin, tüchtiger Entomolog, Verfasser eines „Catalogue des Carabides“, starb 2. December in Remiremont 73 Jahre alt.

Hermann Theodor Seyler, geb. 15. Jan. 1835 zu Schwarzbach in Sachsen-Weimar, seit 1867 Lehrer der Botanik am Senftenbergischen medicinischen Institut und seit 1876 Director des dazu gehörigen botanischen Gartens in Frankfurt a. M., tüchtiger Kenner der fossilen Flora, starb am 22. März.

Joseph Gordon, tüchtiger Wasserbautechniker, dem auch viele deutsche Städte, wie Frankfurt a. M., Stuttgart, Aachen, München, Nürnberg u. a. ihr Kloakensystem verdanken, Oberingenieur des Londoner Grafschaftsrathes, starb 2. November in London 52 Jahre alt.

Gilberto Gobi, Physiker, besonders um die Geschichte seiner Wissenschaft verdient, geb. 1835 in Mantua, in Florenz, Turin, Neapel und Rom als Professor thätig, starb 22. Juli in Rom.

Grote, Apotheker in Braunschweig, auch Docent an der dortigen technischen Hochschule, tüchtiger Chemiker und Mineralog, starb 4. April.

Julius Theodor Grunert, hervorragender Forstmann, geb. 13. Jänner 1809 in Halle, 1859—1866 Director der Forstakademie Eberswalde, zuletzt Oberforstmeister in Trier, starb 30 August in Trier.

H. Gscheidl, Physilog, geb. 2. Februar 1842, starb als Professor an der Universität Breslau am 4. März.

George Henri Halphen, französischer Artillerieoffizier und hervorragender Geometer, der dreimal einen Preis von der Pariser, einmal von der Berliner Akademie erhielt, geb. 30. Oct. 1844 in Rouen, starb in Versailles 21. Mai. Vgl. Picard, Comptes rendus T. 110, p. 489.

H. Hauck, Verfasser des Bandes „Seenalgen“ in Rabenhorst's „Kryptogamenflora Deutschlands“, starb 21. December in Triest 44 Jahr alt.

Franz Hellwig, Botaniker der Neu-Guinea-Gesellschaft, starb am Tropenfieber im August.

Robert v. Helmholtz, Physiker, starb 6. August in Charlottenburg im 28. Lebensjahr.

Karl Friedrich Heym, um das Versicherungswesen verdienter Mathematiker, geb. 13. August 1818 in Leipzig, 1848—80 Lehrer an der Thomasschule in Leipzig, starb daselbst 13. August.

Eugen F. v. Hoyer, Ornitholog, geb. 11. November 1809 zu Herdin bei Anklam, lange Zeit praktischer Landwirth, später in Stolp in Pommern lebend, starb daselbst 1. Juni.

E. L. Jahn, ehemals Lehrer, in Fachreisen als tüchtiger Kenner von Wasserpflanzen geschätzt, starb 81 Jahr alt in Berlin 14. Februar.

Oscar Jacobson, seit 1874 Professor der Chemie an der Universität Moskau, besonders durch seine Untersuchungen des Wassers der deutschen Meere bekannt, starb 24. August in Schwerin 49 Jahr alt.

Julius Jacobson, Professor der Augenheilkunde an der Universität Königsberg, geb. 18. August 1828, starb 14. September im Ostseebade Kranz.

U. B. James, Paläontolog, Specialist für die Fossilien der Cincinnati-Gruppe, starb 25. Februar zu Loveland in Ohio.

Carl Jessen, ursprünglich Mediciner, dann Botaniker, längere Zeit an der landwirthschaftlichen Schule zu Eldena thätig, später Professor an der Universität zu Berlin, geb. 19. September 1821 in Schleswig, starb 28. Mai in Berlin.

E. J. Jones, seit 1883 bei der geologischen Landesaufnahme von Indien als Geolog und Chemiker thätig, starb 15. October in Darjiling.

James Prescott Joule, durch physikalische Arbeiten, besonders durch die experimentelle Begründung der mechanischen Wärmelehre bekannt, geb. 24. December 1818 zu Salford, wo er später als Brauereibesitzer lebte, starb 11. October in dem nahen Städtchen Sale. Seine erste Arbeit über die Wärmewirkung des elektrischen Stromes, welche das nach ihm benannte Gesetz begründet, datirt von 1840, die erste Bestimmung des mechanischen Aequivalents der Wärme erschien 1843; die Schriften der Royal Society enthalten 120 Abhandlungen von ihm, von denen gegen 100 das Gebiet der Electricität behandeln.

Eugen Graf Keyserling, Arachnidenforscher, starb 4. April zu Grnsdorf in Schlesien.

F. Krulenberg, bekannt durch Untersuchungen über die Physiologie der wirbellosen Thiere, Professor der Physiologie in Halle, starb 18. Februar in Gera.

Gustav v. Lauer, Leibarzt des Kaisers Wilhelm I (seit 1844), Generalstabarzt der preussischen Armee (seit 1879), geb. 10. October 1808 in Weßlar, starb 9. April in Berlin.

Max Leidesdorff, Irrenarzt, geb. 1818 zu Wien, 1856—88 an der Universität Wien lehrend, starb 9. October.

Rudolf Leuckart, Privatdocent der Chemie in Göttingen, starb 24. Juli in Leipzig.

Hippolyte Leplay, durch seine Untersuchungen über die Zuckerbildung in den Pflanzen bekannter Chemiker, geb. 1813 in Autretot im franz. Departement der untern Seine, starb 17. Juli in Paris.

Leo Lesquereux, bedeutender Bryolog und Paläontolog, geb. 12. November 1806 in Flamier bei Neuchâtel, seit 1848 in Amerika lebend, wo er seine „Coal Flora“ (3 Bde., 1884) schrieb, starb 25. Octbr. zu Columbus in Ohio.

Sertus Otto Lindberg, Professor der Botanik an der Universität Helsingfors, bekannt als Bryolog, starb 20. Februar 53 Jahre alt.

Fr. Loew, Arzt und Entomolog in Wien, starb 22. November 61 Jahr alt.

Elias Loomis, fruchtbarer naturwissenschaftlicher Schriftsteller, geb. 7. August 1811 zu Wellington in Connecticut, erzogen im Yale College in Newhaven, eine Zeitlang Tutor daselbst, dann Professor der Physik am Western Reserve College in Ohio, hierauf an der Universität der City von New-York, seit 1860 am Yale College, starb 14. August.

Charles Lory, Professor der Mineralogie in Besançon, starb 3. Mai in Grenoble.

Victor Adolphe Malte-Brun, französischer Geograph, geb. 25. November 1816 in Paris, starb daselbst 13. April.

Joseph Mann, Lepidopterolog, starb 20. März in Wien 85 Jahre alt.

Charles Martins, Botaniker, geb. 6. Februar 1806 in Paris, seit 1851 Professor der Botanik an der medicinischen Facultät zu Montpellier und Director des dortigen botanischen Gartens, starb 10. März.

William Ramsay Mac Nab, Professor der Botanik am Royal College of Science in Dublin, geb. im November 1844 in Edinburg, starb 3. December in Dublin.

Giuseppe Menighini, Professor der Geologie in Pisa (seit 1849), geb. 30. Juli 1811, starb 29. Januar.

Miss Mary P. Merrifield, botanische Schriftstellerin, namentlich auf dem Gebiet der Algentunde, starb 4. Januar im 85. Lebensjahr.

Heinrich Adolf Meyer, Zoolog, geb. 10. September 1822 in Hamburg, ursprünglich Inhaber eines großen Stockgeschäfts in Hamburg, von dessen Leitung er aber Ende der 50er Jahre zurücktrat, um in Kiel und Berlin Naturwissenschaften zu studiren und sich dann der Erforschung des Meeres und seiner Bewohner zuzuwenden, 1870 Mitglied der preussischen Ministerialcommission zur Erforschung deutscher Meere und lange Zeit Vorsitzender derselben, starb 1. Mai auf seinem Gute Forsteb bei Kiel.

Oskar Howard Mitchell, Professor der Mathematik, in Marietta, Ohio, Schüler von Sylvester, starb 29. März im Alter von 38 Jahren.

Miss Maria Mitchell, Astronomin, geb. 1. August 1818 zu Nantucket in Massachusetts als Tochter des Astronomen William M., Entdeckerin des Kometen 1847 VI (1. Oct.), 1865—88 Professor der Astronomie am Vassar College im Staate New-York und Director der zugehörigen Sternwarte, starb 28. Juni auf ihrem Landsitze Linn bei New-York.

Antoine Mongeot, Arzt, genauer Kenner der Vogelfauna und Mytolog, starb 20. Februar zu Bruyère 74 Jahr alt.

Karl Friedrich Werner Rasse, Director der Provinzialirrenanstalt und ord. Honorarprofessor an der Universität Bonn, geb. das. 7. Juni 1822, starb 20. Januar.

Robert Stirling Newall, Besitzer einer großen Fabrik von Submarinekabeln und Drahtseilen in Gateshead, der Ende der 60er Jahre von Cooke u. Sohn in York einen Refractor von 25 Zoll Oeffnung und 30 Fuß Brennweite bauen und in Fernde bei Gateshead aufstellen ließ (vgl. dieses Jahrb. VII, S. 54), den er kurz vor seinem Tode der Universität Cambridge schenkte, starb im April 77 Jahr alt.

Dré, Professor der Physiologie an der medicinischen Facultät in Bordeaux, bekannt durch seine Untersuchungen über Transfusion des Blutes, starb 72 Jahr alt im September.

Luigi Pacinotti, Physiker, Erfinder des Ringinductors, geb. 1807 in Pistoja, seit 1831 Professor der Experimentalphysik in Pisa, starb Ende 1889.

Heinrich Alexander Pagenstecher, geb. 18. März 1835 in Elberfeld, ursprünglich Arzt in Barmen, dann Docent für Geburtshilfe in Heidelberg, nachher daselbst Professor der Zoologie, Verfasser einer „Allgemeinen Zoologie“ (1875—81, 4 Bde.), seit 1882 Director des naturwissenschaftlichen Museums in Hamburg, starb daselbst 4. Januar.

Charles Henry Bennet Patey, Abtheilungsdirector im britischen Generalpostamt, um Entwicklung des britischen Telegraphenwesens vielfach verdient, geb. 1844, starb 28. März.

John Percy, geb. 23. März 1817 in Nottingham, anfangs Arzt, später Metallurg, 1851—70 Docent an der Londoner Bergbauschule, Verfasser des Werkes „Metallurgy“ (3 Bde., deutsch von Knapp, Webbing und Rammelsberg), starb 19. Juli in London.

Stephen Joseph Perry, durch seine astronomische Thätigkeit bekannter Jesuitenpater, geb. 26. August 1833 in London, seit 1868 Professor der Mathematik und Director der Sternwarte des Jesuitencollegs Stonyhurst, starb 26. December in Demerara, wohin er eine Expedition zur Beobachtung der totalen Sonnenfinsterniß vom 22. December geführt hatte.

S. Peyritsch, Professor der Botanik an der Universität Innsbruck, starb 14. März in Gries bei Bozen.

Eduard Phillips, geb. 25. Mai 1821 in Paris, Anfangs an der Bergbauschule zu Saint Etienne thätig, sodann Professor der Mechanik an der Ecole centrale des Arts et Manufactures und endlich in gleicher Stellung an der Polytechnischen Schule in Paris, tüchtiger Mathematiker und Ingenieur, starb 14. December in Paris.

Amé Bissis, seit 1840 mit der geologischen Erforschung Chiles beschäftigt, Bearbeiter der großen geologischen Karte dieses Landes, starb 20. Januar in Santiago.

Gaston Planté, durch seine Arbeiten auf dem Gebiet der Electricität, Erfindung des Accumulators u. bekannter Physiker, geb. 22. April 1834 in Orthez, starb 21. Mai in Paris.

August Progel, Bezirksarzt in Walbmünchen, Erforscher der Laubmoose des südöstlichen Bayern, starb 26. April 61 Jahr alt.

Jacques Charles Puls, Chemiker in Gent, tüchtiger Hymenopterolog, starb 13. Januar.

Friedrich August Quenstedt, Mineralog und Geolog, geb. 9. Juli 1809 in Eisleben, seit 1837 Professor in Tübingen, starb 21. December.

Heinrich Gustav Reichenbach, durch seine Forschungen über die Orchideen und das Prachtwerk „Xenia orchidacea“ bekannter Botaniker, geb. 3. Januar 1824 in Dresden, 1855 Professor in Leipzig, dann fast ein Vierteljahrhundert hindurch Professor in Kiel und Director des dortigen botanischen Gartens, starb 6. Mai.

Lorenzo Respighi, Astronom, bekannt durch seine Statistik der Sonnenthätigkeit, geboren 1824 zu Cortemaggiore, seit 1865 Professor an der Universität Rom und seit 1866 Director der Sternwarte auf dem Capitol, starb 10. December.

Philippe Ricord, hervorragender Chirurg, geb. 10. December 1810 in Marseille, starb 23. October in Paris.